Gmelin-Kraut's

Handbuch der anorganischen Chemie

Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen

Herausgegeben von

C. Friedheim †

o. ö. Professor an der Universität Bern

und

Franz Peters

Dr. phil., Professor, Dozent an der Kgl. Bergakademie Berlin

Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage

Band I, Abteilung 3

Phosphor, Bor, Kohlenstoff,

bearbeitet von Dr. A. Gutbier, a. o. Professor an der Universität Erlangen.

Die kristallographischen Angaben von Dr. H. Steinmetz, Assistent am Mineralog. Institut der Universität München.

Heidelberg 1911

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 29.

Vorwort

zur dritten Abteilung des ersten Bandes.

Die dritte Abteilung des ersten Bandes bringt

Phosphor, Bor und Kohlenstoff

nebst ihren Verbindungen, soweit sie nicht, nach dem allgemeinen Plane des Werkes, später abgehandelt werden oder aus den unten angegebenen Gründen nicht berücksichtigt worden sind.

Sämtliche Kapitel nebst den Nachträgen sind von Dr. A. Gutbier, a. o. Professor an der Universität Erlangen, bearbeitet; die Bogen 1 bis 28 von Professor Dr. C. Friedheim †, die übrigen von mir redigiert und herausgegeben worden.

Die Literatur wurde, einschließlich der Nachträge, so weit berücksichtigt, wie sie das Chemische Centralblatt bis zum 5. Oktober 1910 gebracht hat.

Nach dem sonstigen Plane des Werkes hätten im Abschnitt „Kohlenstoff" auch behandelt werden müssen: die Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Oxalsäure, die Weinsäuren, Cyan- und Rhodanwasserstoff, alle Cyan- und Rhodanderivate der vorhergehenden Elemente, CS_2, COS und die Kohlenstoffhalogenide. Dadurch wäre die Abteilung außerordentlich angewachsen und hätte den Charakter eines Handbuches der anorganischen Chemie zu sehr verloren. Weil außerdem die Neuauflage des Beilstein die genannten Verbindungen ausführlich bringen wird, vereinbarte Herr C. Friedheim mit Herrn A. Gutbier, daß außer CO, CO_2 und Derivaten nur behandelt werden sollten — und zwar ausschließlich vom Standpunkte des Anorganikers aus — Acetate, Oxalate, Tartrate, Cyanide, Rhodanide, Sulfokarbonate, Selenocyanide und ihre Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze. Daß die Karbide des Selens und Bors Erwähnung finden mußten, war selbstverständlich.

Wenn auch das Bestreben des Bearbeiters und der Herausgeber darauf gerichtet war, lückenlos über die abgehandelten Elemente und Verbin-

dungen zu berichten, so bedarf doch ein Quellenwerk wie der „Gmelin-Kraut“ der wohlwollenden Unterstützung aller Fachgenossen. Ich bitte diese deshalb, das Unternehmen durch Überlassung von Sonderabdrücken, Dissertationen und Habilitationsschriften, sowie durch Hinweise auf schwerer zugängliche oder in Vergessenheit geratene, bzw. übersehene Literaturstellen noch mehr zu fördern, als es bisher, wenn auch in immer wachsendem Maße, so doch bei weitem noch nicht allgemein, geschehen ist. All denen, die ihr Interesse an dem Werk auf irgendeine Weise durch Rat und Tat bekundet haben, auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank.

Gr.-Lichterfelde, im Dezember 1910.

Franz Peters.

Verzeichnis der Abkürzungen.

A. Zeitschriften.

Die Titel selbständiger Werke und hier nicht angeführter periodischer Veröffentlichungen sind unverkürzt oder mit ohne weiteres verständlichen Abkürzungen im Text wiedergegeben. Die Zahl in [ ] vor der fettgedruckten Zahl des Bandes oder des Jahrganges bedeutet die Nummer der Serie, die römische Zahl die der Abteilung. Bei Dissertationen gibt der eingeklammerte Ortsname den Druckort an.

Abh. Bayr. Akad.	Abhandlungen der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften. München.
Abh. Berl. Akad.	Abhandlungen der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften. Berlin.
Abh. Böhm. Ges.	Abhandlungen der Kgl. Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Prag.
Abh. Götting. Ges.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Berlin.
Abh. Naturf. Halle	Abhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle. Stuttgart.
Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.	Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Berlin.
Abh. Sächs. Ges.	Abhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig.
Acta Lund.	Acta Universitatis Lundensis. Lund. Identisch mit Lunds Årsskr.
Allgem. Chem. Ztg.	Allgemeine Chemiker-Zeitung. Wien.
Am. Chem. J.	American Chemical Journal. Edited by IRA REMSEN. Baltimore.
Am. Chemist	The American Chemist. New York.
Am. Geol.	The American Geologist. Minneapolis, Minn.
Am. J. Pharm.	The American Journal of Pharmacy.
Am. J. Physiol.	The American Journal of Physiology. Boston.
Am. J. sci. (Sill.)	The American Journal of Science and Arts. Zuerst: The American Journal of Science. (Editors: SILLIMAN, DANA.) New Haven und New York.
Analyst	The Analyst, including the Proceedings of the „Society of Public Analysts". London.
Ann.	Annalen der Chemie und Pharmacie, begründet von LIEBIG. Leipzig.
Ann. Chim.	Annales de chimie, ou recueil de mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent et spécialement la pharmacie. Paris 1789 bis 1815, 96 Bände.
Ann. chim. anal. appl.	Annales de Chimie analytique appliquée. Paris.

Ann. Chimica	Annali di Chimica, Medico-Farmaceutica e di Farmacologia. — Zuerst als: Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina. Fortsetzung (von Bd. 27 (1898) ab) als: Annali di Farmacoterapia e Chimica. Milano.
Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique. Paris. Zunächst (1789 bis 1815) als Ann. Chim. [s. diese]. Diese rechnen bei der Serienzählung mit. Die danach zweite Serie (1816 bis 1840) wird aber allgemein ohne Serienzahl angegeben. Auf sie folgt sofort (1841 bis 1863) die dritte Serie, zuweilen auch als N. Ann. Chim. Phys. bezeichnet.
Ann. Elektrot.	Annalen der Elektrotechnik. Leipzig.
Ann. Farm. Chim.	Siehe Ann. Chimica.
Ann. Hofmus.	Annalen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums. Wien.
Ann. Min.	Annales des Mines Paris.
Ann. N. Y. Acad.	Annals of the New York Academy of Sciences. New York.
Ann. Observ.	Annales de l'Observatoire impérial de Paris (Mémoires). Paris. Von 1860 ab.
Ann. Phil.	Annals of Philosophy. London. Band 1 bis 16 von 1813 bis 1820 herausgegeben von TH. THOMSON, Band 17 bis 28 als „New Series" herausgegeben von RICHARD PHILIPPS, 1821 bis 1826.
Ann. Phys.	Annalen der Physik. Fortsetzung von Wiedemann's Annalen von 1900 ab. Bis 1906 herausgegeben von DRUDE. Später von WIEN und PLANCK.
Ann. Phys. Beibl.	Beiblätter zu den Annalen der Physik. [Enthalten Referate.] Fortsetzung von Ann. Wied. Beibl.
Ann. sc. Ec. norm.	Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure. Paris.
Anz. Akad. Krakau	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. S. a. Bull. Acad. Crac.
Anz. Wien. Akad.	Wiener Kais. Akademie der Wissenschaften, Math.-naturw. Klasse, Sitzungsanzeiger.
Ap. Ztg.	Apotheker-Zeitung. Berlin.
Arb. Kais. Ges.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt. Berlin.
Arch. Anat. Physiol.	Archiv für Anatomie und Physiologie. Leipzig.
Arch. exp. Path.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene. München und Berlin.
Arch. néerland.	Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Haarlem.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie. Hannover, Halle und Berlin.
Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER's Archiv). Bonn.
Arch. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles de la Bibliothèque universelle de Génève.
Arch. Teyler	Archives du Musée Teyler. Harlem.
Arch. Tierheilk.	Archiv für die wissenschaftliche und praktische Tierheilkunde. Berlin.
Arch. wiss. Phot.	Archiv für wissenschaftliche Photographie. Halle.
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. Utgifvet af K. Svenska Vetenskapsakademien i Stockholm. Upsala. Fortsetzung von Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förh.
Astrophys. J.	The Astrophysical Journal. Chicago.
Atti dei Linc.	Atti della Reale Accademia dei Lincei. Roma.
Atti di Torino	Atti della Reale Accademia delle Scienze di Torino.
Atti Ist. Venet.	Atti del R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Venezia.
Atti Napoli	Atti della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche a Napoli.

Bayer. Ind. Gewerbebl.	Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt. München.
Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.	Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Zeitschrift für die gesamte Biochemie. Braunschweig.
Ber.	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. Berlin. *Ref.* Die mit besonderer Seitenzählung versehenen Bände „Referate, Patente, Nekrologe".
Ber.	S. a. Sitzungsber. ....
Ber. Berl. Akad.	Sitzungsberichte der preußischen Akademie der Wissenschaften. Berlin.
Ber. Böhm. Ges.	Sitzungsberichte der Kgl. Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Prag.
Ber. d. Bot. Ges.	Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. Berlin.
Ber. d. Pharm. Ges.	Berichte der deutschen pharmaceutischen Gesellschaft. Berlin.
Ber. d. physik. Ges.	Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft. Braunschweig.
Ber. Erl.	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft (früher: medizinisch-physikal. Societät) zu Erlangen.
Ber. Ges. Freiburg	Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.
Ber. Ges. Marburg	Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der Gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Berg- u. hüttenm. Jahrb.	Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der K. K. Bergakademien zu Leoben und Přibram und der Kgl. ungarischen Bergakademie zu Schemnitz. Später .... der k. k. montanistischen Hochschulen zu Leoben und Přibam. Wien.
Berg- u. hüttenm. Rundsch.	Berg- und hüttenmännische Rundschau. Kattowitz.
Berg- u. hüttenm. Ztg.	Berg- und hüttenmännische Zeitung. Leipzig 1842 bis 1904. 63 Bände.
Berl. Jahrb.	Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie. Berlin 1795 bis 1841. 45 Bände.
Ber. Niederrhein. Ges.	Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn.
Ber. Sächs. Ges.	Siehe Sächs. Ber.
Ber. Vers. d. Naturf.	Amtlicher Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.
Ber. Wien. Akad.	Sitzungsberichte der K.K. Akademie der Wissenschaften. [I] Mineralogie, Kristallographie usw.; [II] Physik und Chemie. Wien.
Ber. Würzb.	Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg.
Berz. J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, der Chemie und Mineralogie. Von BERZELIUS.
Bibl. univ.	Bibliothèque universelle. Sciences et Arts. Génève 1816 bis 1835. 60 Bände. [S. a. Arch. phys. Nat.]
Biederm. C.-B.	Biedermann's Centralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb. Leipzig.
Bih. Jernk. Ann.	Bihang till Jernkontorets Annaler. Stockholm.
Bih. Sv. Vet. Akad. Handl.	Bihang till Kongliga Svenska Vetenskabs Akademiens Handlingar. Stockholm.
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift. Berlin.
Boll. Chim. Farm.	Bolletino chimico farmaceutico. Mailand.
Bot. Z.	Botanische Zeitung.
Br. Arch.	Archiv des Apothekervereins im nördlichen Deutschland von RUD. BRANDES. 1822 bis 1831. 39 Bände. Schmalkalden, Lemgo. Vorläufer des Arch. Pharm.
Bull. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Belgique. Bruxelles.
Bull. Acad. Crac.	Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie. S. a. Anz. Akad. Krakau.

Bull. Acad. Pétersb.	Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
Bull. Am. Inst. Min. Eng.	Bimonthly Bulletin of the American Institute of Mining Engineers. New York.
Bull. Assoc. Belge	Bulletin de l'Association Belge des Chimistes. Vorgänger von Bull. soc. chim. Belg. Bruxelles.
Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.	Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies.
Bull. Assoc. franç.	Bulletin de l'Association française pour l'avancement des Sciences.
Bull. Bur. Stand.	Bulletin of the Bureau of Standards. Published by the Departement of Commerce and Labor. Washington.
Bull. géol.	Bulletin de la Société géologique de France. Paris.
Bull. Geol. Soc. Am.	Bulletin of the Geological Society of America. New York und Rochester.
Bull. sci. pharmacol.	Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Paris.
Bull. soc. Bucarest	Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest (Buletinul Societatii de Stiinte).
Bull. soc. chim.	Bulletin de la Société chimique. Paris.
Bull. soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bull. soc. d'encourag.	Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. Paris.
Bull. soc. franç. minér.	Bulletin de la Société française de Minéralogique. Paris.
Bull. soc. Mulhouse	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. St. Pétersb.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. St. Petersburg. S. a. J. russ. phys. Ges.
C.-B.	Chemisches Centralblatt, bis 1856 Pharmaceutisches Centralblatt [s. dieses]. Hamburg, Leipzig und Berlin.
C.-B. Accumul.	Centralblatt für Accumulatoren und Galvanotechnik. Berlin. (Früher Centralblatt für Accumulatoren- und Elementenkunde. Halle a. S.)
C.-B. Bakteriol.	Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde. Jena.
C.-B. Elektrot.	Centralblatt für Elektrotechnik. Berlin. (Vorgänger der Elektrot. Z.).
C.-B. Med.	Centralblatt für innere Medizin. Leipzig.
C.-B. Miner.	Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Berlin.
C.-B. Nahr.-Genußm.	Centralblatt für Nahrungs- und Genußmittel-Chemie.
C.-B. Physiol.	Centralblatt für Physiologie. Leipzig, Wien.
Chem. Gaz.	Chemical Gazette by W. Francis. 1842 bis 1859. London.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie. Berlin.
Chem. N.	The Chemical News and Journal of Physical Science. London.
Chem. Soc. Quart. J.	Quarterly Journal of the Chemical Society of London. 1848 bis 1862. 15 Bände. London. Erste Serie des J. Chem. Soc.
Chem.-Techn. C.-A.	Chemisch-Technischer Central-Anzeiger. Leipzig.
Chem. Trade J.	The Chemical Trade Journal.
Chem. Weekbl.	Chemiker Weekblad.
Chem. Ztg.	Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Chem. Ztg. Rep.	Chemisches Repertorium. Beiblatt zur Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Chem. Ztschr.	Chemische Zeitschrift. Leipzig, später Berlin.
Cimento	Il Cimento. Pisa.
Compt. chim.	Comptes rendus des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt. Paris 1849 bis 1851.
Compt. rend.	Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Paris.
Compt. rend. Soc. Ind. min.	Comptes rendus mensuels des Réunions de la Société de l'Industrie minérale. St. Etienne.
Crell. Ann.	Chemische Annalen von Dr. Lorenz v. Crell. Helmstedt und Leipzig. 1784 bis 1804. 40 Bände.

Abkürzung	Titel
Crell. chem. J.	Chemisches Journal von Dr. LORENZ CRELL. Lemgo 1778 bis 1781. 6 Teile.
Crell. N. Entd.	Die neuesten Entdeckungen in der Chemie, von Dr. LORENZ CRELL. Leipzig 1781 bis 1784. 12 Teile.
Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger og dets Medlemmers Arbejder. Kopenhagen.
D. Chem. Ztg.	Deutsche Chemiker-Zeitung. Berlin.
Denkschr. Wien. Akad.	Denkschriften der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien.
Dingl.	DINGLER's Polytechnisches Journal. Stuttgart.
Du Bois Reymond's Arch.	Arch. Anat. Physiol. [s. dieses], Physiologische Abteilung.
D. Viertelj. Gesundh.	Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
Eclair. él.	L'Eclairage électrique. Paris. Fortsetzung von La Lumière électrique; von 1908 ab wieder unter letzterem Titel als 2. Serie.
Edinb. J. Sc.	The Edinburgh Journal of Science by D. BREWSTER. Edinburgh und London 1824 bis 1829. 10 Bände.
Edinb. med. J.	Medical Journal of Edinburgh.
Edinb. phil. J.	The Edinburgh Philosophical (und New Philosophical) Journal by ROB. JAMESON. 1819 bis 1826, 14 Bände; 1826 bis 1854, 57 Bände; 1855 bis 1864, 20 Bände.
Electr.	The Electrician. London.
Electro-Chem.	The Electro-Chemist and Metallurgist. London.
Electrochem. Ind.	Electrochemical Industry (Oktober 1902 bis Dezember 1904, Band 1 und 2), später Electrochemical and Metallurgical Industry, von 1910 ab Met. Chem. Engng. [s. dieses]. New York.
Elektrochem. Techn.	Elektrochemische Technik. Berlin.
Elektrochem. Z.	Elektrochemische Zeitschrift. Berlin.
Elektrot. Anz.	Elektrotechnischer Anzeiger. Berlin.
Elektrot. Rundsch.	Elektrotechnische Rundschau. Frankfurt a. M.
Elektrot. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift. Berlin.
El. Eng.	The Electrical Engineer. London.
El. Engng.	Electrical Engineering. London.
El. Rev. Lond.	The Electrical Review. London.
El. Rev. N. Y.	Electrical Review. New York. Von 1909 ab: Electrical Review and Western Electrician. Chicago.
El. World	Electrical World; von 1899 bis 1904 Electrical World and Engineer; von 1874 bis 1882 The Operator; von 1883 bis 1898 The Operator and Electrical World. New York.
Eng. Min. J.	The Engineering and Mining Journal. New York.
Engng.	Engineering. London.
Fortschr. Elektrot.	Fortschritte der Elektrotechnik. Berlin.
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana. Palermo.
Gehl.	Neues allgemeines Journal der Chemie von A. F. GEHLEN. Berlin 1803 bis 1805. 6 Bände. — Gehl. [2] oder N. Gehl.: Journal für die Chemie und Physik von A. F. GEHLEN, Berlin, und Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie von A. F. GEHLEN. Berlin 1806 bis 1810. 9 Bände. Vorläufer von Schw.
Gén. civ.	Le Génie civil. Paris.
Geol. Fören.	Geologisca Föreningens i Stockholm Förhandlingar.
Ges. Wiss. Götting.	Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

Gilb.	Annalen der Physik, später der Physik und physikalischen Chemie von L. W. Gilbert. Halle und Leipzig 1799 bis 1824. 76 Bände. Vorläufer von Pogg.
Giorn. Farm.	Giornale di Farmacia, di Chimica etc.
Glaser's Ann.	Annalen für Gewerbe und Bauwesen. Berlin.
Gren A. J. und Gren N. J.	Journal der Physik von F. A. Gren. Halle und Leipzig 1790 bis 1794. 8 Bände. — 1795 bis 1797. 4 Bände.
Hyg. Rdsch.	Hygienische Rundschau. Berlin.
Jahrb. geol. Landesanst.	Jahrbuch der Königlich Preußischen geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin.
Jahrb. geol. Reichsanst.	Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. Wien.
Jahrb. Miner.	Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde. Heidelberg. Nur von 1830 bis 1832. Dann: N. Jahrb. Miner.
Jahrb. Phot.	Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik. Halle a. S.
Jahrb. prakt. Pharm.	Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer von Herberger und Winckler, C. Hoffmann und Winckler, Walz und Winckler. Landau. Bis 1853. 27 Bände.
Jahrb. Sachsen	Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen. Freiberg.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society. New York.
J. anal. appl. Chem.	Journal of analytical and applied Chemistry.
J. B.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften; begründet von J. Liebig und H. Kopp, Gießen. Später von anderen herausgegeben. Braunschweig.
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry.
J. B. Physik. Ver.	Jahresbericht des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.
J. B. Schles. Ges.	Jahresbericht der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. Breslau.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society. London. S. a. Chem. Soc. Quart. J.
J. Chim. méd.	Journal de Chimie médicale. Paris.
J. Chim. Phys.	Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts par Rosier, später von Delamethérie, dann von Blainville. Paris 1771 bis 1823. 96 Bände. *Oder* (von 1903 ab): Journal de chimie physique, électrochimie, radiochimie, thermochimie, mécanique chimique, stoechiométrie. Genève.
J. d'agric. prat.	Journal d'agriculture pratique. Paris.
Jenaische Z.	Jenaer Zeitschrift für Medizin und Naturwissenschaften, herausgegeben von der medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. Leipzig 1864 bis 1871. 6 Bände.
Jernk. Ann.	Jern-Kontorets Annaler. Stockholm.
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute. Philadelphia.
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung. München.
J. Hyg.	The Journal of Hygiene. Cambridge.
J. Ind. Eng. Chem.	The Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
J. Inst. El. Eng.	Journal of the Institution of Electrical Engineers, late the Society of Telegraph-Engineers and Electricians. London. New York.
J. Ir. Steel Inst.	The Journal of the Iron and Steel Institute. London.
Ind. él.	L'Industrie électrique. Paris.
Ind. électrochim.	L'Industrie électro-chimique. Paris.
Ind. Ir.	Industries and Iron. London.

Instit.	L'Institut; section des sciences mathém., physiques et naturelles. Dirigé par ARNOULT. Paris.
J. Pharm. und N. J. Pharm.	Journal de pharmacie 1815 bis 1841, 27 Bände. Von 1842 ab J. Pharm. Chim. [S. dieses.]
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie. Paris.
J. Phys.	Journal de Physique théorétique et appliquée, fondé par D'ALMEIDA. Paris.
J. Phys. Chem.	The Journal of Physical Chemistry. Ithaca, U. S. A.
J. Physiol.	The Journal of Physiology. London.
J. polytechn.	Journal de l'école polytechnique. Paris 1797. 22 Hefte.
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie. Leipzig.
Jr. Age	The Iron Age. New York.
J. russ. phys. Ges.	Journal de la Société physico-chimique russe. St. Pétersbourg. S. a. Bull. soc. St. Pétersb.
J. Sci. Coll. Tokio	The Journal of the College of Science, Imperial University of Tokio.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry. London.
J. techn. Chem.	Journal für technische und ökonomische Chemie, 18 Bände. Leipzig 1822 bis 1833. Vorgänger des J. prakt. Chem.
Kastn. Arch.	Archiv für die gesamte Naturlehre, von 1830 an, mit dem 19. Bande, unter dem Titel „Archiv für Chemie und Meteorologie", von K. W. G. KASTNER. Nürnberg 1824 bis 1835. 27 Bände.
Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.	Vgl. unter Danske.
K. Sv. Vet. Akad. Handl.	Kongliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar. Stockholm.
Laboratory	Laboratory. London 1867. 2 Bände.
Landw. Jahrbb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher.
Landw. Versuchsstat.	Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen. Berlin.
L'Ind. électrochim.	L'Industrie Électro-Chimique. Revue mensuelle. Paris.
Lond. Edinb. Mag. J.	Siehe Phil. Mag. J.
Lum. él.	La Lumière électrique. Paris. Vorläufer und (als 2. Serie) Fortsetzung von Eclair. él.
Lunds Årsskr.	Lunds Universitets Års-Skrift. Lund. Identisch mit Acta Lund.
Mag. Pharm.	Magazin der Pharmacie, zuerst von HAENLE, dann von GEIGER herausgegeben. Karlsruhe 1823 bis 1831. 36 Bände.
Mém. Acad. Belg.	Mémoires couronnés et autres mémoires publiés par l'Académie royale de Belgique.
Mém. Acad. Pétersb.	Mémoires de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg.
Mém. de l'acad. des scienc.	Mémoires de l'Académie des Sciences. Paris.
Mém. phys. nat.	Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.
Metall.	Metallurgie. Halle a. S.
Metallarb.	Metallarbeiter. Berlin.
Met. Chem. Engng.	Metallurgical and Chemical Engineering. An Incorporation of Electrochemical and Metallurgical Industry [s. Electrochem. Ind.] and Iron and Steel Magazine. New York.
Miner. Mag.	Mineralogical Magazine. London.
Miner. Mitt.	Mineralogische (seit 1878: und petrographische) Mitteilungen. Herausgegeben von TSCHERMACK, dann von BECKE. Wien.
Mines Min.	Mines and Minerals. Scranton, Pa., u. Denver.
Min. J.	The Mining Journal. London.
Min. Met.	Mining and Metallurgy.
Mitt. Gesch. Mediz. Naturw.	Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. Hamburg.

Abkürzung	Bedeutung
Mitt. Materialpr.-Amt	Mitteilungen aus dem Königlichen Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West. Berlin. S. a. Mitt. Techn. Versuchsanst.
Mitt. Techn. Gew.-Mus.	Mitteilungen des Technologischen Gewerbemuseums. Wien.
Mitt. Techn. Versuchsanst.	Mitteilungen aus den kgl. Technischen Versuchsanstalten zu Berlin. Vorläufer von Mitt. Materialpr.-Amt.
Monatsh.	Monatshefte für Chemie. Wien.
Monit. scient.	Moniteur scientifique de Quesneville. Paris.
Münch. Med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift. München.
Nachr. Götting.	Nachrichten von der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
Nat.	The Nature.
Naturw. Rdsch.	Naturwissenschaftliche Rundschau.
N. Cimento	Il Nuovo Cimento. Pisa.
Nederl. Tijdschr. Pharm.	Nederlandsch Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxicologie onder redactie von Prof. H. Wefers Bettink en C. Guldensteeden Egeling. Haag 1884 bis 1902. Erschien von 1868 bis 1881 unter dem Titel Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland onder redactie von P. J. Haaxmann und 1882 bis 1888 onder redactie von P. J. Haaxmann en W. A. L. Legebeke.
N. Edinb. Phil. J.	vgl. Edinb. phil. J.
N. Jahrb. Miner.	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Petrefaktenkunde (bis 1862), bzw. und Paläontologie (seit 1863). Stuttgart. Vgl. Jahrb. Miner.
N. Jahrb. Pharm.	Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer von G. F. Walz und F. L. Winckler, dann von F. Vorwerk. 1854 bis 1872, 38 Bände. Speyer.
N. Mag. Naturw.	Nyt Magazin för Naturvetenskab. Kristiania.
Nova Acta Upsal.	Nova acta regiae societatis scientiarum. Upsala.
N. Quart. J. Sci.	Zweite Serie des Quart. J. Sci. 1827 bis 1830. 7 Bände.
N. Repert.	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgegeben von L. A. Buchner. München 1852 bis 1876.
N. Tr.	Neues Journal der Pharmacie von J. B. Trommsdorff. Leipzig 1817 bis 1834, 27 Bände. S. a. Tr.
Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.	Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar. Stockholm.
Oesterr. Chem. Ztg.	Oesterreichische Chemiker-Zeitung. Wien.
Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen. Wien.
Pasteur Ann.	Annales de l'Institut Pasteur. Paris.
Pflügers Arch.	vgl. Arch. Physiol.
Pharm. Archs.	Pharmaceutical Archives.
Pharm. C.-B.	Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt, seit 1857 C.-B.
Pharm. C.-H.	Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland. Berlin.
Pharm. J.	The Pharmaceutical Journal and Transactions. London.
Pharm. Post	Pharmaceutische Post. Wien.
Pharm. Rev.	Pharmaceutical Review.
Pharm. Trans.	vgl. Pharm. J.
Pharm. Viertelj.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie von C. C. Witstein. 1852 bis 1873, 22 Bände.
Pharm. Weekbl.	Pharmaceutisch Weekblad.
Pharm. Z. Rußl.	Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland. St. Petersburg.
Pharm. Ztg.	Pharmaceutische Zeitung. Berlin.
Phil. Mag.	Philosophical Magazine by Tilloch (and Taylor). London 1798 bis 1826, 68 Bände. Dann als Ann. Phil. bis 1832, als Phil. Mag. J. (oder Phil. Mag. [3]) bis 1850. Von da ab wieder als Phil. Mag.

Phil. Mag. Ann.	The Philosophical Magazine and Annals, by R. Taylor and R. Phillips. 1827 bis 1832, 11 Bände.
Phil. Mag. J.	The London and Edinburgh (and Dublin) Philosophical Magazine and Journal of Science, by Brewster, Taylor and R. Phillips. 1832 bis 1850, 37 Bände. Häufig auch als Phil. Mag. [3] zitiert.
Phil. Trans.	vgl. Trans. Roy. Soc.
Phot. Arch.	Photographisches Archiv.
Phot. Corr.	Photographische Correspondenz.
Physikal. Z. [Phys. Zeitschr.]	Physikalische Zeitschrift (Riecke und Simon). Leipzig. Von 1899 ab.
Phys. Rev.	The Physical Review. New York.
Pogg.	Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von J. C. Poggendorff. Leipzig 1824 bis 1873. Von 1877 bis 1899 von Wiedemann (s. Wied. Ann.). Von 1900 ab von Drude, später von W. Wien und M. Planck (s. Ann. Phys.) fortgeführt.
Polyt. C.-B. [oder Centr.]	Polytechnisches Centralblatt. Berlin.
Polyt. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt, herausgegeben von R. Böttger. Frankfurt a. M.
Proc. Am. Acad.	Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Boston.
Proc. Am. Inst. El. Eng.	Proceedings of the American Institute of Electrical Engineers. New York.
Proc. Am. Phil. Soc.	Proceedings of the American Philosophical Society. Philadelphia.
Proc. Birmingh. Phil. Soc.	Proceedings of the Birmingham Philosophical Society.
Proc. Cambridge Phil. Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.
Proc. Chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society of London.
Proc. Dublin Soc.	Proceedings of the Royal Dublin Society.
Proc. Edinb. Soc.	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.
Proc. Frankl. Inst.	Proceedings of the Franklin Institute.
Proc. Ir. Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy. Dublin.
Proc. Manch. Soc.	Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society.
Proc. Phys. Soc.	Proceedings of the Physical Society of London.
Proc. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society of London.
Quart. J. Geol. Soc.	The quarterly Journal of the Geological Society. London.
Quart. J. Sc.	The quarterly Journal of Science, Literature and Art. London 1816 bis 1827, 22 Bände. New Series: siehe N. Quart. J. Sci.
Rad.	Le Radium. La radioactivité, les radiations et les sciences qui s'y rattachent. Paris.
Rass. Min.	Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica. Torino.
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Receuil de travaux chimiques des Pays-Bas. Leiden.
Rend. Ist. Lomb.	Rendiconti dell Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere. Milano.
Rep. Brit. Assoc.	Reports of the Meetings of the British Association for the Advancement of Science. London.
Repert.	Repertorium für die Pharmacie von J. A. Buchner, der erste Band von A. F. Gehlen. Nürnberg und Erlangen 1815 bis 1851.
Repert. anal. Chem.	Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe und öffentliche Gesundheitspflege.
Répert. Chim. appl.	Répertoire de Chimie pure et appliquée. Comptes rendus des applications de la Chimie en France et à l'Etranger, par Ch. Barreswill, avec la collaboration de Daniel Köchlin, Hervé Mangou, Em. Kopp, de Clermont pour la France; Knapp, Böttger, Sobrero, Rosing, Boutlerow pour l'Etranger. 5 vols. 8°. Paris 1858 bis 1863. Von 1864 ab unter dem Titel Bulletin de la Société chimique de Paris.

Report of Pat. Invent.	Report of Patent Inventions. London.
Rev. Chim. anal. appl.	Revue de Chimie analytique appliquée à l'industrie, à l'agriculture.
Rev. él.	La Revue électrique. Paris.
Rev. Électrochim.	Revue d'Électrochimie et d'Électrométallurgie. Paris.
Rev. gén. Chim. pure appl.	Revue génerale de Chimie pure et appliquée. Dirigée par FRIEDEL et JAUBERT. Paris.
Rev. intern. falsif.	Revue internationale des falsifications et d'analyse des denrées alimentaires. Red. par HAMEL Roos et HARMENS.
Rev. Mét.	Revue de Métallurgie. Paris.
Rev. Mét. Extr.	Extraits de la Revue de Métallurgie. Beiblatt mit besonderer Paginierung.
Rev. Min.	Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie. Paris et Liège.
Riv. sc. indust.	Rivista scientifica industriale. Florenz.
Sächs. Ber.	Berichte der sächsischen Gesellschaft der Wissenschaft. Leipzig.
Sc. Abstr.	Science Abstracts. London u. New York. Section A: Physics. Section B: Electrical Engineering.
Scher. Ann.	Allgemeine Nordische Annalen für die Chemie von AL. NIC. SCHERER. St. Petersburg 1819 bis 1822, 8 Bände.
Scher. J.	Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von Dr. AL. NIC. SCHERER. Leipzig 1799 bis 1803, 10 Bände.
Scher. N. Bl.	Nordische Blätter für die Chemie von AL. NIC. SCHERER. Halle 1817, 1 Band.
School Min.	The School of Mines Quarterly.
Schrift. naturf. Ges. Marburg	Schriften der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg.
Schw.	Journal für Chemie und Physik, herausgegeben von Dr. S. C. SCHWEIGGER, später in Verbindung mit D. MEINECKE, dann mit FR. W. SCHWEIGGER-SEIDEL, endlich von letzterem allein. Nürnberg und Halle 1811 bis 1833, 69 Bände. Vorgänger von J. prakt. Chem.
Schweiz. Wchschr. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie. Zürich.
Sill. Amer. J.	vgl. Am. J. sci. (Sill.)
Sitzungber. . . .	S. a. Ber. . . .
Sitzungsber. Bayr. Akad.	Sitzungsberichte der bayrischen Akademie der Wissenschaften. München.
Sitzungsber. Erlangen	Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Erlangen.
Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.	Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie. Leipzig.
Staz. sperim. agrar. ital.	Le Stazioni sperimentali agrarie italiane.
St. u. Eisen	Stahl und Eisen. Düsseldorf.
Tagebl. Naturf.	Tageblatt der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.
Taschenb.	Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker, herausgegeben bis 1803 von GÖTTLING, bis 1819 von BUCHHOLZ, bis 1829 von TROMMSDORFF. 1780 bis 1829, 50 Bände. Weimar und Jena.
Techn. J. B.	vgl. WAGNERS Jahresber.
Tek. Tidskr.	Teknisk Tidskrift. Stockholm.
Tidskr. Phys. Kem.	Tidsskrift og Nyt Tidsskrift för Physik og Kemi. Kopenhagen.
Tr.	Journal der Pharmacie von J. B. TROMMSDORFF. Leipzig 1794 bis 1816, 25 Bände. S. a. N. Tr.

Trans. Am. Electrochem. Soc.	Transactions of the American Electrochemical Society. Philadelphia.
Trans. Am. Inst. Min. Eng.	Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Philadelphia.
Trans. Dubl. Soc.	Scientific Transactions of the Royal Dublin Society.
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society. London.
Trans. Nova Scot. Inst.	Transactions of the Nova Scotian Institute of Science. Halifax.
Trans. N. Y. Acad.	Transactions of the New York Academy of Science. New York.
Trans. Roy. Soc.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Trans. Roy. Soc. Edinb. [oder Edinb. Soc.]	Transactions of the Royal Society of Edinburgh.
Tschermaks Mitt.	siehe Miner. Mitt.
Upsala Förh.	Upsala Läkareförenings Förhandlingar.
U. St. Geol. Surv. Bull.	Vom United States Geological Survey in Washington herausgegebene mit fortlaufenden Nummern bezeichnete Bulletins.
Verh. d. physik. Ges.	Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft. Berlin. Fortsetzung von Verh. physik. Ges. Berlin.
Verh. Ges. Naturf.	Verhandlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte. Leipzig.
Verh. physik. Ges. Berl.	Verhandlungen der physikal. Gesellschaft in Berlin, 1882—1892. S. a. Verh. d. physik. Ges.
Verh. Ver. Gewerbfl.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes. Berlin.
Verh. Ver. Heidelb.	Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg.
Verh. Ver. Rheinl.	Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preußischen Rheinlande und Westfalens. Bonn.
Vidensk. Selsk. Skr.	vgl. Danske Vidensk. Selsk. Forh.
Viertelj. Chem. Nahrungsm.	Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Vorläufer von Z. Unters. Nahr.-Genußm.
Viertelj. prakt. Pharm.	Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. München.
Viertelj. Zürich.	Siehe Züricher Vierteljahrsschr.
Wagners Jahresber.	Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Herausgegeben von Wagner, später von Ferd. Fischer. Leipzig. S. a. Techn. J. B.
Wchschr. Brau.	Wochenschrift für Brauerei. Berlin.
Wied. Ann.	Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann). Fortsetzung von Pogg. Seit 1900 Ann. Phys.
Wied. Ann. Beibl.	Beiblätter zu Wiedemann's Annalen. Leipzig.
Wien. Anz.	Siehe Anz. Wien. Akad.
Z. anal. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie. Wiesbaden.
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie. Berlin.
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie. Hamburg u. Leipzig.
Z. Apparatenk.	Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Berlin.
Z. B. H. Sal.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen in dem Preußischen Staate. Berlin.
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie. München.
Z. Chem.	Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik (von 1858 bis 1862); dann (von 1863 bis 1864) „Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, Archiv und kritisches Journal". Herausgegeben von Erlenmeyer, Lewinstein u. a. Erlangen. Neue Folge [2] als „Zeitschrift für Chemie (Archiv für das Gesamtgebiet der Wissenschaft)", herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. Leipzig. 1865 bis 1871, 7 Bände.

Z. Chem. Ind.	Zeitschrift für Chemische Industrie.
Z. Chem. Ind. Koll.	Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Dresden.
Z. compr. fl. Gase	Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase. Weimar.
Z. d. Geol. Ges.	Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. Berlin.
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Halle. — I. Jahrg. (1894 bis 1895) unter dem Titel: Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie.
Z. Elektrot.	Zeitschrift für Elektrotechnik. Wien.
Z. exp. Path.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Berlin.
Z. ges. Brauw.	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen. München und Leipzig.
Z. ges. Kohlens.	Zeitschrift für die gesamte Kohlensäureindustrie.
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften, herausgegeben von GIEBEL und HEINTZ, jetzt von BRANDES unter dem Titel: Zeitschrift für Naturwissenschaften. Stuttgart.
Z. Hyg.	Zeitschrift für Hygiene. Leipzig.
Z. Instrum.	Zeitschrift für Instrumentenkunde. Berlin.
Z. klin. Med.	Zeitschrift für klinische Medizin. Berlin.
Z. Kryst.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Leipzig.
Z. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. Leipzig.
Z. öffentl. Chem.	Zeitschrift für öffentliche Chemie. Plauen.
Z. österr. Ap.-Ver.	Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins. Wien.
Z. Pharm.	Zeitschrift für Pharmacie, bis 1860, herausgegeben von H. HIRZEL. Leipzig.
Z. Physik.	Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften, von BAUMGARTNER, seit 1837 von HOLGER. Wien 1832 bis 1840, 7 Bände.
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Leipzig.
Z. physik.-chem. Unterr.	Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Berlin.
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie. Straßburg, Berlin.
Z. prakt. Geol.	Zeitschrift für praktische Geologie.
Z. Rübenz.	Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie.
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie. Berlin.
Züricher Vierteljahrsschr.	Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Von 1856 ab jährlich ein Band.
Z. Unters. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Berlin.
Z. Ver. d. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure. Berlin.
Z. Ver. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie im Zollverein (später im Deutschen Reich). Berlin.
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Leipzig.
Z. Zucker. Böhm.	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Prag.

B. Andere Abkürzungen.

A. Alkohol.
a. a. O. am angeführten Orte.
abs. oder absol. absolut.
Ae. Äther.
Aeq. Aequivalent, Aequivalente.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
Am. P. Amerikanisches Patent.
At. Atom.
Atm. Atmosphäre.
B. Bildung.
ber. berechnet.
Best. Bestimmung.
Bzl. Benzol.
ca. circa.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_{4}$ Spez. Gew. bei 20°, bezogen auf W. von 4°.
D_{qdm} Stromdichte auf 1 qdm Elektrodenfläche.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
dest. destilliert, destillieren.
D. R.-P. Deutsches Reichs-Patent.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Engl. P. Englisches Patent.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Franz. P. Französisches Patent.
gef. gefunden.
gel. gelöst.
geschm. geschmolzen.
Gew. Gewicht.
Ggw. Gegenwart.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoziations-Konst.
Kp. Siedepunkt.
$Kp._{760}$ Siedepunkt bei 760 mm Druck.
konz. konzentriert.
Konz. Konzentration.
korr. korrigiert.
krist. kristallisiert.
l. löslich.
ll. leichtlöslich.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
mkr. mikroskopisch.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
n. normal. Dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
O. Ohm.
Prod. Produkt.
°/₀ Prozent, wenn nicht anders angegeben: Gewichts-Prozent.
°/₀₀ Promille.
°/₀ig prozentig.
°/₀₀ig promillig.
Rk. Reaktion.
s. siehe.
s. a. siehe auch.
schm. schmelzen, schmelzend, schmilzt.
Schmp. Schmelzpunkt.
sd. sieden, siedend, siedet.
Sdp. Siedepunkt.
sll. sehr leicht löslich.
spez. Gew. spezifisches Gewicht.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
T. Gewichts-Teil, -Teile.
Temp. Temperatur.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
V. Vorkommen.
Verb. Verbindung.
Verd. Verdünnung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vers. Versuch.
vgl. vergleiche.
vgl. a. vergleiche auch.
Vol. Volumen, Volumina.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
Wrkg. Wirkung.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzen, zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zll. ziemlich leicht löslich.
Zus. Zusammensetzung.
zwl. ziemlich schwer löslich.

Durch Verdopplung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge.

Inhalt

der dritten Abteilung des ersten Bandes.

Phosphor und Verbindungen.

Bor und Verbindungen.

Kohlenstoff und Verbindungen.

Kohlenstoff und Selen.

Kohlenstoff und Bor.

PHOSPHOR.

Gewöhnlicher Phosphor.

KUNKEL. *In s. Laboratorium chimicum.* Hamburg u. Leipzig. **1716**, 660.
BOYLE. *Phil. Trans.* Nr. **135**, 196 u. 428.
HOMBERG. *Mém. de l'acad. des scienc.* **1692**, 101.
MARGGRAF. *In s. chem. Schriften.* Berlin. **1**, (1762) 42.
CRELL. *Crell chem. J.* **1**, 23; **2**, 37; **4**, 88.
THÉNARD. *Ann. Chim.* **81**, (1812) 209; *Schw.* **4**, (1812) 212; *Gilb.* **44**, (1813) 341. — *Ann. Chim.* **85**, (1813) 326; *Gilb.* **46**, (1814) 270.
H. DAVY. *Schw.* **1**, (1811) 481; *Gilb.* **35**, (1810) 288. — *Schw.* **1**, (1811) 484; *Gilb.* **36**, (1810) 184. — *Phil. Trans.* **1812**, 405; *Schw.* **7**, (1813) 494; *Gilb.* **46**, (1814) 273. — *Phil. Trans.* **1818**, 316; *Ann. Phil.* **13**, (1819) 210; *Schw.* **30**, (1820) 294; *N. Tr.* [3] **2**, 405.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Prüfung der zerlegenden Versuche* DAVYS *usw. Recherch.* **1**, 187; *Schw.* **1**, (1811) 488; *Gilb.* **35**, (1810) 292.
PHILLIPS. *Verhalten des Phosphors in Wasser. Ann. Phil.* **21**, (1831) 470.
BÖCKMANN. *Über das Verhalten des Phosphors in mehreren Gasarten.* Erlangen. **1800**. — *Einfluß des Lichts auf den Phosphor. Scher. J.* **5**, 243.
A. VOGEL. *Wirkung des Lichts auf den Phosphor. Schw.* **7**, (1813) 95; *Gilb.* **45**, (1813) 63; **48**, (1814) 375.
PELOUZE. *J. Chim. méd.* 8, (1832) 530; *J. Pharm.* **18**, 417; *Schw.* **65**, (1832) 444; *Ann.* **3**, (1832) 52.
LEVERRIER. *Ann. Chim. Phys.* **65**, (1837) 257; *Ann.* **27**, (1838) 167; *J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 18.
H. ROSE. *Pogg.* **27**, (1833) 563.
BLONDLOT. *Compt. rend.* **60**, (1865) 830; *Instit.* **1865**, 147; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 415; *J. Pharm.* [4] **1**, 407; *Arch. phys. nat.* [2] **23**, 116; *J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 254; *Z. Chem.* **1865**, 407; *Dingl.* **177**, (1865) 316; *Chem. N.* **11**, (1865) 280; *J. B.* **1865**, 134.

Roter Phosphor.

SCHRÖTTER. *Ber. Wien. Akad.* **1**, (1848) 310; *Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 406; *Ann.* **68**, (1848) 247; *Compt. rend.* **27**, (1848) 427; *J. B.* **1847/48**, 336. — *Ber. Wien. Akad.* **2**, (1849); *Pogg.* **81**, (1850) 299; *J. prakt. Chem.* **51**, (1850) 155; *Compt. rend.* **31**, (1850) 138; *Pharm. C.-B.* **1851**, 193; *J. B.* **1850**, 261. — *Ber. Wien. Akad.* **8**, (1852) 241; *J. prakt. Chem.* **57**, (1852) 315; *Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 131; *Pharm. J.* **11**, (1852) 369; *Dingl.* **124**, (1852) 271; *J. B.* **1852**, 329. — *Ber. Wien. Akad.* **9**, (1852) 414; *J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 150; *Pharm. C.-B.* **1853**, 378; *J. B.* **1852**, 332.
HITTORF. *Pogg.* **126**, (1865) 193; *Z. Chem.* **1865**, 709; *Phil. Mag.* [4] **31**, (1865) 311; *Chem. N.* **13**, (1866) 133; *J. Pharm.* [4] **3**, (1865) 69; *J. B.* **1865**, 127.
RETGERS. *Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 399; **5**, (1894) 211; *C.-B.* **1893** I, 1060; **1893** II, 993.
MUTHMANN. *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 303; *C.-B.* **1893** II, 413.
SCHENCK. *Ber.* **35**, (1902) 351; **36**, (1903) 979 u. 4202; *C.-B.* **1902** I, 559; **1903** I, 1070; **1904** I, 247. — *Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 117; *C.-B.* **1905** I, 917. — *Ber. Berl. Akad.* **1904**, 37; *C.-B.* **1904** I, 493.

Kolloidaler Phosphor.

THE SVEDBERG. *Ber.* **39**, (1906) 1714; *C.-B.* **1906** II, 82.

Übersicht: A. *Geschichte*, S. 2. — B. *Vorkommen*, S. 3. — C. *Modifikationen des Phosphors*, S. 3.

D. *Bildung und Darstellung der verschiedenen Modifikationen.* I. Gewöhnlicher Phosphor. a) Bildung und Darstellung, S. 3. — b) Reinigung, Aufbewahrung und Granulierung, S. 7. — II. Roter Phosphor. a) Hellroter, orangeroter, S. 9. — b) Dunkelroter, S. 10. — c) Sogen. metallischer, S. 13. — III. Kolloidaler, S. 14.

E. *Spezielle physikalische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen.* I. Gewöhnlicher Phosphor, S. 14. — II. Roter Phosphor. a) Hellroter, S. 25. — b) Dunkelroter, S. 25. — c) Sogen. metallischer, S. 27. — III. Kolloidaler Phosphor, S. 28.

F. *Dampfspannungen der verschiedenen Modifikationen*, S. 28. — G. *Verhalten in der Flamme*, S. 29. — H. *Spektrum*, S. 29. — J. *Sog. Emanation des Phosphors*, S. 30.

K. *Chemisches Verhalten der verschiedenen Modifikationen*, S. 31. — I. Gewöhnlicher Phosphor, S. 31. — II. Roter Phosphor. a) Hellroter, S. 38. — b) Dunkelroter, S. 40.

L. *Gegenseitige Beziehungen der verschiedenen Modifikationen*, S. 42. — M. *Atomgewicht*, S. 45. — N. *Wertigkeit*, S. 46. —

O. *Physiologisches Verhalten.* I. Gewöhnlicher Phosphor, S. 46. — II. Roter Phosphor. a) Hellroter, S. 48. — b) Dunkelroter, S. 48. — P. *Verwendung.* I. Gewöhnlicher Phosphor, S. 48. — II. Roter Phosphor, a) Hellroter, S. 48. — b) Dunkelroter, S. 49. — Q. *Nachweis, Bestimmung und Trennung des Phosphors.*

A. Geschichte. — Nachdem BRANDT in Hamburg den Phosphor 1669 zufällig bei der Dest. von eingedampftem Harn entdeckt hatte, trugen zunächst BOYLE und KUNKEL durch jahrelange, mühevolle Untersuchungen zur besseren Kenntnis dieses Elementes bei. E. VON MEYER (*Geschichte der Chem.* II. Aufl. (1895) S. 130). Nach LÉON FRANCK (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) **240**; *C.-B.* **1898** I, 1015) soll BRANDT sein Geheimnis an KRAFFT in Dresden verkauft haben, von welchem es dann KUNKEL erfuhr. KUNKEL behauptete aber in seiner 1678 erschienenen Schrift: „*Vom Phosphoro mirabile und dessen leuchtende Wunderpillen*", den P selbst entdeckt zu haben, was ihm auch von seinem Freunde KIRCHMAIER in dessen Dissertation „*Noctiluca constans*" 1676 bereits bestätigt worden war. Das BRANDT'sche Verfahren wurde von HOOK, die KUNKEL'sche Methode von HOMBERG mitgeteilt. — ANDREAS SIGISMUND MARGGRAF tat 1740 die Existenz der H_3PO_4 dar, deren Bereitung durch Verbrennen von P, sowie durch Oxydation von P mit HNO_3 er kennen lehrte, die er aber trotzdem, wie auch STAHL, für phlogistisierte HCl hielt. Das Vorkommen von H_3PO_4 in den Knochen zeigten 1769 GAHN und ebenso SCHEELE, welcher ein Verfahren, sie daraus abzuscheiden, beschrieb. — Nach HERMANN PETERS (*Pharm. Ztg.* **37**, (1892) 607; *C.-B.* **1892** II, 964) besitzt HERMANN KÄMMERER ein Schreiben des Apothekers JOH. GEORG GMELIN in Tübingen an den Apotheker JOH. WOLFGANG DIETERICH in Nürnberg, in welchem GMELIN (1715) die von ihm in Schweden eingeführte Darst. von P aus Harn und Kohle beschreibt und ferner mitteilt, daß man in England zu dem Harn auch noch Exkremente hinzufüge; gleichzeitig beglückwünscht GMELIN DIETERICH zu dem Erfolge, P aus Urin auch mit Alaun gewonnen zu haben. — LAVOISIER unterschied zuerst die schon von SAGE gefundene H_3PO_3 und PELLETIER gab ein Verfahren an, wie man dieses Produkt durch langsame Verbrennung des P erhalten könne. Nachdem FOURCROY und VAUQUELIN die Verbb. der H_3PO_3 untersucht hatten, zeigte DULONG, daß dieselbe ein Gemisch aus H_3PO_3 und H_3PO_4 sei und daß die reine H_3PO_3 im Hydratzustand nur nach der von DAVY angegebenen Methode erhalten werden könne; auch entdeckte DULONG die H_3PO_2. — LAVOISIER, VAL. ROSE, THÉNARD, BERZELIUS, DULONG, THOMSON, H. DAVY und H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 225 u. 361; **12**, (1828) 77 u. 288) bestimmten die Zus. der SS. des P; GAY-LUSSAC, CLARK, STROMEYER und besonders GRAHAM erforschten die HPO_3 und $H_4P_2O_7$; im Anschlusse an diese Untersuchungen stellte später LIEBIG seine Theorie der mehrbasischen Säuren auf. — Die H_2PO_3 wurde von SALZER entdeckt und von ihm und SÄNGER untersucht. — Die Verbb. des P mit H wurden unabhängig 1783 von GENGEMBRE und 1784 von KIRWAN entdeckt, aber erst durch die von H. DAVY 1812 ausgeführten Untersuchungen, bei denen PH_3 im minder entzündlichen Zustande dargestellt wurde, näher bekannt. H. DAVY ermittelte die Zus. des Gases und wies auf seine Analogie mit NH_3 hin, die später H. ROSE (*Pogg.* **6**, (1826) 199; **8**, (1827) 191; **14**, (1828) 183; **24**, (1832) 109 u. 295; **32**, (1834) 467; **46**, (1839) 633) noch schärfer betonte. E. VON MEYER. — P_2H_4, in dem die Ursache der Selbstentzündlichkeit des unreinen PH_3 erkannt wurde, ist von THÉNARD entdeckt und neuerdings von GATTERMANN u. HAUSKNECHT (*Ber.* **23**, (1890) 1174; *C.-B.* **1890** II, 4) näher untersucht worden. — PCl_3 ist von GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* **2**, 176), PCl_5 von H. DAVY (*Schw.* **3**, (1811) 83 u. 98; *Gilb.* **39**, (1811) 6), PFl_3 erst von MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 433; *Compt. rend.* **100**, (1885) 272; *J. B.* **1885**, 440) dargestellt worden, der auch $POFl_3$ entdeckte, während $POCl_3$ bereits WURTZ erhalten hatte; PFl_5 hat THORPE (*Ann.* **182**, (1876) 201) zuerst beobachtet und seine Unzerlegbarkeit bei hohen Tempp. nachgewiesen. E. VON MEYER. — Die Umwandlung des gewöhnlichen P in die rote Modifikation

hat sicher schon Berzelius beobachtet; Schrötter (*Pogg.* **81**, (1845) 276) zeigte aber erst 1845, daß der nach Pelouze u. A. früher für „Phosphoroxyd" gehaltene rote P eine allotrope Modifikation des P ist. Später lehrte Hittorf den von ihm als „kristallisierten, metallischen Phosphor" bezeichneten kennen. Erst 1893 hat Retgers nachgewiesen, daß der als amorph betrachtete rote P kristallinisch und in reinem Zustande schokoladebraun gefärbt ist; Muthmann hat dann gezeigt, daß der P des Handels aus hellrotem, anscheinend amorphem und dunkelrotem, kristallinischem P besteht; später hat R. Schenck diese hellrote Modifikation isoliert.

Vermeintliche Zerlegung des Phosphors. — Nach Fittica (*Leopoldina* **36**, (1900) 40; *Chem. Ztg.* **24**, (1900) 483; *C.-B.* **1900** I, 1197; **1900** II, 13) wird roter P durch Erhitzen mit NH_4NO_3 in As verwandelt und letzteres soll als eine N-O-Verb. des P betrachtet werden und ihm die Formel PN_2O zukommen. — Von einer Umwandlung des P in As kann keine Rede sein, da käuflicher, also mit As verunreinigter roter P nach der Behandlung mit NH_4NO_3 nicht mehr As enthält als vorher. Cl. Winkler (*Ber.* **33**, (1900) 1693; *C.-B.* **1900** II, 85). Dafür, daß P nicht nur in As, sondern auch in Sb verwandelt werden könne, und dieses $P_2N_2O_2$ sei, spricht nach Fittica (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 561, 944 u. 991; *C.-B.* **1900** II, 363, 114 u. 1256), daß beim Erhitzen von rotem P mit NH_4NO_3,KNO_2 und $(NH_4)_2CO_3$ auf 140° bis 145° eine braungefärbte M. entsteht, die Antimonphosphor sein soll. — Bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschriften Fitticas wird aus As-freiem P niemals auch nur eine Spur As erhalten, bei As-haltigem P dagegen die einmal vorhandene Menge As wiedergefunden. A. C. Christomanos (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 943; *C.-B.* **1900** II, 1145); s. auch G. R. Gyzander (*Chem. N.* **82**, (1900) 210; *C.-B.* **1900** II, 1146) und Schuyten (*Bull. de l'Assoc. Belge des Chim.* **15**; *C.-B.* **1901** II, 1034; **1903** II, 821). Der rote P soll nach Fittica (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 261; *C.-B.* **1901** I, 926) eine Verb. von N, S und H von der Formel N_2SH_2 sein.

B. Vorkommen. — Infolge seiner großen Affinität zum O kommt P in der Natur frei nicht vor, ist dagegen in ziemlich großer Menge in Phosphaten (vgl. diese) im Mineral-, Tier- und Pflanzenreiche weit verbreitet; weniger häufig in Verbindung mit Metallen; auch in Meteorsteinen und Meteoreisen (vgl. Kapitel Nickel, Bd. V, Abt. 1, S. 1). — S. auch Sorby (*Phil. Mag.* [3] **30**, (1847) 330; *Dingl.* **105**, (1847) 227; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 141; *Pharm. C.-B.* **1847**, 567; *J. B.* **1847/1848**, 833). Fr. Selmi (*Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 437; *Ber.* **13**, (1880) 2440; *J. B.* **1880**, 1125 — *Arch. Pharm.* [3] **19**, (1881) 276; *Ber.* **14**, (1881) 2601; *J. B.* **1881**, 975). Percival (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1005; *C.-B.* **1903** I, 238). Farrington (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **15**, (1903) 71; *C.-B.* **1903** I, 599). — Betr. des P-Gehaltes von Fe vgl. besonders Schafhäutl (*J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 304; *J. B.* **1847/1848**, 1020); C. Müller (*Dingl.* **240**, (1881) 384; *J. B.* **1881**, 1247); Cheever (*C.-B.* **1887**, 608; *J. B.* **1887**, 2519); L. Schneider (*C.-B.* **1887**, 394; *J. B.* **1887**, 2519) und H. von Jüptner (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **42**, (1894) 208; *C.-B.* **1894** I, 1127).

C. Modifikationen des Phosphors. — P tritt in zwei Modifikationen, der gewöhnlichen und der roten, auf. Berzelius. — Der von Hittorf als besondere metallische Modifikation beschriebene, aus schmelzendem Pb erhaltene P ist mit dem dunkelroten P, der ebenfalls kristallinisch ist, vielleicht, Retgers (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 399; *C.-B.* **1893** I, 1060), sicher identisch, A. Pedler (*Chem. N.* **61**, (1890) 214; *C.-B.* **1890** I, 958; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 613; *C.-B.* **1890** II, 328; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 729). D. L. Chapman (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 102; *C.-B.* **1899** I, 1179). — Der mit KOH erhitzte, lange fl. bleibende P soll nach E. J. Hourton (*Arch. Pharm.* [3] **6**, (1875) 49; *J. B.* **1875**, 175) eine besondere Modifikation darstellen.

D. Bildung und Darstellung der verschiedenen Modifikationen. I. Gewöhnlicher (farbloser, gelber, weißer, nicht metallischer, Hittorf) **Phosphor.** a) *Bildung und Darstellung.* — Die Gewinnung des P beruht im allgemeinen auf der Reduktion von Phosphaten bei höheren Tempp. — Man destilliert bei allmählich bis zur Weißglut gesteigerter Hitze aus irdenen Retorten, von denen sich gewöhnlich mehrere in einem gemeinschaftlichen Ofen, dem Galeerenofen, befinden, ein Gemenge von kalkhaltiger H_3PO_4 oder auch von $Pb_3(PO_4)_2$ mit Kohle, welche den P unter Entw. von CO in Freiheit setzt. — Der Hals der Retorte ist meistenteils mit einem knieförmig gebogenen Cu-Rohre verbunden, das 1 cm tief in W. taucht, das sich in einer zweihalsigen Flasche befindet; der P verdichtet sich unter dem W., während das CO aus der mit einer aufwärts stehenden Röhre versehenen zweiten Öffnung der Flasche entweicht. Dem CO ist P-Dampf

beigemengt und um so mehr PH_3, je mehr W. das Gemenge von Kohle und H_3PO_4 enthielt. Reine H_3PO_4 eignet sich weniger als kalkhaltige, weil sie sich z. T. unzersetzt verflüchtigt, JAVAL (*Ann. Chim. Phys.* **14**, (1820) 207; *N. Tr.* [5] **2**, 327), weil sie sich weniger vollständig entwässern läßt und daher mehr PH_3 liefert. GRAHAM (*Lehrb.* **2**, 172).

1. *Aus gebrannten Knochen, sofern sie größtenteils aus $Ca_3(PO_4)_2$ bestehen.* — a) Man bereitet kalkhaltige H_3PO_4, mengt sie, wenn sie durch Abdampfen Syrupdicke erhalten hat, mit ungefähr $^1/_3$ ihres Gew. Kohlepulver, trocknet das Gemenge und destilliert. — α) 100 T. Beinasche liefern, mit 90 T. konz. H_2SO_4 und 950 T. W. längere Zeit in Pb-Kesseln digeriert, durch Leinen abgeseiht, zur Syrupdicke eingedampft, mit 20 T. Kohlepulver gemengt und getrocknet, 10 T. Phosphor. FUNCKE (*Br. Arch.* **3**, 204). — β) 3 T. Beinasche, 2 T. konz. H_2SO_4 und 16 T. Wasser werden auf gleiche Weise behandelt, nach dem Abdampfen bis zur Syrupdicke mit $^3/_4$ T. Kohle zu einem Teig gemengt, den man in eisernen Gefäßen unter beständigem Umrühren bis zur Rotglut erhitzt und nach dem Abkühlen möglichst schnell in die Retorten füllt. GRAHAM (*Pogg.* **32**, (1834) 33; *Ann.* **28**, (1838) 19). — γ) NICOLAS (*J. Phys.* **11**) wendet $^1/_2$ T. Knochenasche auf 1 T. H_2SO_4 (verd. mit 8 oder 10 T. W.) an. — δ) SCHEELE erwärmte die Knochenasche mit HNO_3 mehrere Tage lang, fällte dann den Kalk durch H_2SO_4, verdampfte die filtrierte Fl. zur Syrupdicke und destillierte sie dann mit Kohle.

ε) Die Knochenasche oder das gereinigte $Ca_3(PO_4)_2$ wird in hölzernen, innen mit Pb ausgelegten Kufen mit soviel W. übergossen, daß es nach dem Durchrühren ganz davon bedeckt ist; dann wird auf je 1 T. Knochenasche 1 T. H_2SO_4, D. 1.71, langsam unter Umrühren zugesetzt, die Mischung öfters umgerührt und dadurch schon nach 48 Stunden die Zers. nach: $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2CaSO_4$ herbeigeführt. Bläst man in die häufig umgerührte Mischung W.-Dampf ein, so wird die Zers. schon in der Hälfte der Zeit herbeigeführt. Nachdem die Fl. durch zweimaliges Abdekantieren geklärt ist, werden ihr 25 bis 27 % Holzkohlenpulver von Linsengröße zugesetzt, und nun wird die Mischung unter fortwährendem Rühren soweit verdampft, bis sich der Rückstand zusammenballt. Er wird durch ein kupfernes Sieb getrieben und schließlich bei mäßigem Feuer soweit getrocknet, daß er noch dampft, die Hand, ohne anzukleben, schwach befeuchtet, also etwa noch 5 % W. enthält. Diese M. wird in bauchige oder zylindrische, mit etwas geneigtem Halse versehene Retorten von feuerfestem Thon verteilt, die nun in einen den belgischen Zinköfen ähnlichen Ofen gebracht und zunächst mäßig, aber schon nach wenigen Stunden zum Glühen erhitzt werden. Der abdestillierende P verdichtet sich unter W. in gekühlten Vorlagen, während die aus den Vorlagen austretenden Gase sich an der Luft entzünden und mit weißer Farbe verbrennen; die Dest. ist nach 48 bis 60 Stunden beendet, erfordert aber eine beständige Aufmerksamkeit. Da der geschilderte Prozeß nach: $3Ca(PO_3)_2 + 10C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO$ verläuft, werden nur $^2/_3$ des P gewonnen; setzt man aber der Mischung noch Sand zu (vgl. d), so destilliert nach: $2Ca(PO_3)_2 + 2SiO_2 + 10C = 2CaSiO_3 + 10CO + P_4$ die gesamte Menge des P ab. LÉON FRANCK. Die gesamte vorhandene H_2SO_4 entweicht zwischen 300° und 600° als SO_2 und die entweichenden Gase sind erst bei etwa 700° brennbar; nachdem die erste Spur von P bei ungefähr 740° aufgetreten ist, beginnt die Dest. bei 960° und die meiste Menge des P destilliert bei 1050° ab; während der bei 1170° beendeten Dest. entweicht zunächst ein Gemenge von CO_2, CO und H, später fast nur noch reines CO. Ausbeute = 92.5 % P, von dem sich ein erheblicher Teil vermutlich infolge B. von festen und fl. H-Verbb. des P nicht zusammenschmelzen ließ. — Da HPO_3 mit Kohle nur geringe Mengen von P gibt, kann sie als Ausgangsmaterial nicht in Betracht kommen. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 132 u. 401; *C.-B.* **1905** I, 717 u. 1209). — Bei Verwendung von HPO_3 kommt die gesamte Menge von P nach: $2HPO_3 + 5C = 2P + H_2O + 5CO$ zur Reduktion und jedes Rohmaterial ist zur Darst. der HPO_3 geeignet; die Reduktion verläuft bei 650° bis 850° sehr schnell, ohne daß Schwierigkeiten auftreten; aus glasierten hessischen Retorten werden 80 % P gewonnen, wobei allerdings die P-Dämpfe abgesaugt werden müssen. M. NEUMANN (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 289; *C.-B.* **1905** I, 991); vgl. dagegen HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 401; *C.-B.* **1905** I, 1209).

ζ) Man erhitzt die Phosphate mit Kohle im elektrischen Ofen, gewinnt z. B. nach: $Ca_3(PO_4)_2 + 14C = 3CaC_2 + 2P + 8CO$ gleichzeitig die entspr. Metallcarbide und verdichtet den P in geeigneten Kondensationsvorrichtungen. HILBERT u. ALBERT FRANK (*D. R.-P.* 92838 (1895); *C.-B.* **1897** II, 878). — η) Phosphorit, Knochenasche oder ein ähnliches $Ca_3(PO_4)_2$ enthaltendes Mineral wird mit Kohle in solchen Verhältnissen gemengt, daß letztere sich mit dem O des Phosphats und mit dem Metall (unter Bildung eines Carbids) verbinden kann. Das Gemenge wird in einem elektrischen Ofen mit einem seitlich abzweigenden Destillierrohr für die Ableitung der P-Dämpfe durch einen Lichtbogen von 25 bis 50 Kilowatt erhitzt. Die Dämpfe werden in eine mit k. W. gefüllte Vorlage geleitet. Als passendes Mengen-

verhältnis nimmt man 200 T. Kohle auf 310 T. $Ca_3(PO_4)_2$, welche 192 T. CaC_2 und 62 T. P liefern sollen; bei Anwendung von Phosphiden oder Phosphaten anderer Metalle nimmt man die Kohle in entspr. Verhältnissen. BRADLEY u. JACOBS (*Z. Elektrochem.* **5**, (1899) 332; *C.-B.* **1899** I, 457).

ϑ) Man mischt die auf 60° bis 70° Bé konz. H_3PO_4 mit Kohle und elektrolysiert das Gemenge in einem geschlossenen, mit Einfüllöffnung, Ableitungsrohr und Kohlenelektroden versehenen Gefäße; von Zeit zu Zeit erneuert man das Gemisch, ohne daß man den App., der einen kontinuierlichen Betrieb gestattet, infolge seiner eigenartigen Konstruktion auseinanderzunehmen braucht. DILL (*D. R.-P.* 105049 (1897); *C.-B.* **1899** II, 1072). — ι) Man unterwirft das mit Kohle vermischte P-haltige Material unbedeckt der Bestrahlung vermittels eines in einer geschlossenen Kammer allseitig frei angeordneten elektrischen Widerstandes, z. B. eines Kohlestiftes. Hierbei sollen P-Dämpfe von großer Reinheit und wesentlich der ganze P-Gehalt erhalten werden. ELECTRIC REDUCTION Co., LIMITED (*D. R.-P.* 112832 (1898); *C.-B.* **1900** II, 792). S. auch MACHALSKE (*Elektrochem. Z.* **8**, (1901) 59; *C.-B.* **1901** II, 164).

b) Man führt das Calciumphosphat in $Pb_3(PO_4)_2$ über und destilliert 6 T. desselben mit 1 T. Kohle. α) FOURCROY u. VAUQUELIN (*J. polytechn.* **4**, 655) bereiten nach NICOLAS $CaH_4(PO_4)_2$ und fällen dessen Lsg. mit $Pb(CH_3CO_2)_2$. — β) BERZELIUS (*J. Pharm.* **3**, 35) löst Knochenasche in erwärmter HNO_3 und mischt die h. Lsg. mit $Pb(CH_3CO_2)_2$. — Auch das natürlich vorkommende Bleiphosphat läßt sich benutzen, wenn es As-frei ist. — γ) Auf 10 T. verkleinerte Knochen nimmt man eine Mischung von 6 T. käuflicher HNO_3 und 5 T. W., läßt einige Tage hindurch digerieren, fällt die von der organischen Sbst. getrennte Fl. mit einer Lsg. von 8 T. $Pb(CH_3CO_2)_2$, wäscht und trocknet den Nd., erhitzt ihn zur Rotglut, mischt ihn dann mit 1/6 seines Gew. an feinem Kohlepulver oder Kienruß und destilliert das Gemenge aus geräumigen, irdenen Retorten. Oder man digeriert 1 T. Hirschhornspäne mit 17 T. HNO_3 und 1 T. W. 4 Stunden lang, fällt die Fl. mit einer Lsg. von 1½ T. $Pb(CH_3CO_2)_2$ und behandelt den Nd. weiter, wie oben. DONOVAN (*Phil. Mag.* [4] **2**, (1850) 202; *J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 103; *Pharm. C.-B.* **1851**, 804; *J. B.* **1851**, 312).

c) Man zersetzt ein Gemenge von $Ca_3(PO_4)_2$ und Kohle in der Glühhitze durch HCl-Gas. CARI-MANTRAND (*Compt. rend.* **38**, (1854) 864; *Instit.* **1854**, 176; *Arch. phys. nat.* **26**, (1854) 178; *J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 238; *Dingl.* **132**, (1854) 373; *J. B.* **1854**, 301; *Chem. Soc. Quart. J.* **14**, (1862) 143; *J. B.* **1861**, 110). — Noch schneller wirkt unter gleichen Umständen reines Cl-Gas; auf Knochenasche allein wirkt Cl bei Rotglut nicht ein; ist aber nur soviel Kohle zugesetzt, als zur Reduktion des CaO nötig ist, so bildet sich bei der Einw. von trocknem Cl-Gas eine ziemlich große Menge von P_2O_5. CARI-MANTRAND.

d) Man erhitzt 1 T. Beinschwarz mit 1 T. feinem Quarzsand in einer Thonröhre bis zur starken Weißglut, WÖHLER (*Pogg.* **17**, (1829) 179), oder Apatit, gebrannte Knochen usw. mit 1/4 T. Kohle und 2 T. SiO_2. AUBERTIN u. BOBLIQUE (*Bull. soc. chim.* [2] **9**, (1868) 335; *J. B.* **1868**, 923). — Hierbei entwickelt sich CO und etwas P destilliert ab. WÖHLER. — Man zersetzt das Phosphat durch SiO_2, die H_3PO_4 durch Kohle, und zwar in einem Gebläseofen. Ein Hochofen von 25 bis 40 Fuß Höhe mit Verschluß an der Gicht erhält abwechselnd Schichten von Koks oder Kohlen und Gemenge von Kohle, Quarz oder sauren Silikaten mit Erdphosphaten (Apatit, Koprolithen, Knochen usw.), die zu Ziegeln geformt sind. Die Verbrennungsgase (CO) und die P-Dämpfe gelangen durch ein Seitenrohr am oberen Ende des Ofens in den Kühlapparat, der aus einer Menge Röhren, durch welche die Dämpfe streichen, besteht und mit einem hydraulischen Verschluß versehen ist; beim Austritt aus den Röhren werden die Dämpfe von k. W. getroffen. JEAN PIERRE SERVE (*Engl. P.* 49; *Ber.* **13**, (1880) 291). S. auch BRISSON (*Wagners Jahresber.* **1870**, 200; *Chem. N.* **19**, (1869) 311; *Ann. du Génie civil*, **1869**. Nr. 5; *J. B.* **1869**, 1033). — Die Hauptschwierigkeit bei der Darst. von P durch Zusammenschmelzen von Phosphaten, Sand und Kohle bietet die Schwerschmelzbarkeit des Gemisches bei Anwendung von $Ca_3(PO_4)_2$. Wird Thomasschlacke verwandt, so schmilzt das Gemisch leicht, aber es wird kein P frei, sondern Eisenphosphid gebildet. Durch Verarbeitung eines Gemisches von $Ca_3(PO_4)_2$ mit Thomasschlacke erhält man eine ziemlich leicht schmelzbare Schlacke und etwa 50% des P. Bei sehr hohen Tempp. gelingt es, aus $Ca_3(PO_4)_2$ ohne Anwendung von Flußmitteln 72.2% des darin enthaltenen P zu gewinnen. READMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 473; *C.-B.* **1890** II, 201). — Zur direkten Gewinnung von P aus einem Gemisch von Phosphaten, Sand und Kohle erweist sich, außer dem natürlichen $Ca_3(PO_4)_2$, auch das als „Redonda" bezeichnete Aluminiumphosphat als geeignet; ungeeignet ist nur die Thomasschlacke, bei der der P mit dem Fe ein Phosphid von der Zus. Fe_2P_3 bildet, welches stahlgrau gefärbt, hart, brüchig, kristallinisch, leicht schmelzbar und gegen SS. widerstandsfähig ist. Die Versuche, die

zur Reduktion des P nötige hohe Temp. in Retorten herzustellen, zeigen, daß dieselben ungeeignet sind, und das gleiche ergibt sich bei den Versuchen, die Reduktion in Hochöfen vor sich gehen zu lassen. Zu weit besseren Ergebnissen führen die Versuche, den P in elektrischen Schmelzöfen aus den Gemischen zu reduzieren. Das Rohmaterial wird sorgfältig gemischt in den Ofen gebracht und ein Strom von 60 bis 70 Amp. und 250 Volts wird mittels zweier aus je neun Kohlenstäben bestehender Elektroden durch die M. geleitet. Schon nach kurzer Zeit entwickeln sich P-Dämpfe und diese kondensieren sich in kupfernen Gefäßen, die durch W. gekühlt werden. Nach der Dest. des P hinterbleibt im Ofen eine fl. Schlacke, welche leicht von Zeit zu Zeit unten entfernt werden kann, während von oben frisches Material zugeführt wird. Es gelingt dadurch, den Prozeß kontinuierlich zu machen und ihn mehrere Tage ohne Unterbrechung fortzuführen. Von dem eingeführten P werden 86% wiedererhalten; das Rohprodukt ist mäßig rein und läßt sich leicht nach den gewöhnlichen Methoden raffinieren. Die Schwierigkeit, daß sich die im elektrischen Ofen erzeugte Hitze zwischen den Elektroden konzentriert, wodurch die Basen zu Metallen reduziert werden, welche Phosphide bilden, wird dadurch überwunden, daß eine Reihe von kleineren Schmelzöfen nacheinander angewandt wird. Das Mauerwerk der Öfen, die kleiner, aber sonst dem Cowles-Prozeß zur Darst. des Al angewandten gleich gebaut sind, leidet durch die Hitze nicht. J. B. Readmann (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 445; *C.-B.* **1891** II, 236). Beim Erhitzen mittels des elektrischen Stromes tritt die erste Rk. unter Gasentw. bei 700° auf; die brennbaren Gase entwickeln sich bei 1000° und die ersten Spuren von P treten bei 1150°, größere Mengen bei 1200° auf, bei 1300° ist der Prozeß in vollem Gange und schließlich bei 1450° beendet. 92% des P, der sich leicht zusammenschmelzen läßt, werden so gewonnen. Die Darst. des P nach dem Wöhler'schen Verfahren mit elektrischer Heizung scheint nicht allein die beste, sondern auch gleichzeitig die billigste Methode zu sein. Hempel (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 132 u. 401; *C.-B.* **1905** I, 717).

2. *Aus rohen Knochen.* — Um auch die organischen Bestandteile verwenden zu können, behandelt man dieselben entweder mit überhitztem W.-Dampf, wobei sich die Leimsubstanzen auflösen und nur die anorganischen Prodd. zurückbleiben, oder man zieht sie mit HCl aus, wobei die Knorpelsubstanz der Knochen zur Leimfabrikation verwendbar bleibt. Flek (*Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation*, Leipzig **1855**; *J. B.* **1856**, 280). — Aus der Lsg. fällt man durch Kalkmilch $Ca_3(PO_4)_2$ wieder aus oder man läßt durch Abdampfen der Lsg. in Thonpfannen saures Calciumphosphat auskristallisieren. Fleck.

3. Man erhitzt HPO_3 oder deren Alkalisalze mit einem Erdmetall, z. B. Zn oder besser Al; bei beginnender Rotglut wird das Metall aufgelöst und P destilliert ab. Rossel (*D. R.-P.* 71259 (1892); *Ber.* **26**, (1893) Ref. 1023; *C.-B.* **1894** I, 61). — Schmilzt man $(NH_4)NaHPO_4$ in einem Porzellantiegel bis zur B. von $NaPO_3$ und wirft man in das geschm. Salz Blättchen von Al, so entwickelt sich sofort PH_3; wird dagegen die Rk. in einer Glasröhre in einem trocknen H-Strom ausgeführt, so löst sich das Al in dem schm. Salze auf und P destilliert ab, ohne daß PH_3 gebildet würde. Die Einw. findet schon bei der Schmelztemp. des $(NH_4)NaHPO_4$ statt, wenn sich die Al-Blättchen im Salze auflösen; die B. des P kann durch Zusatz von pulverförmigem Al stark beschleunigt werden. In dem selbst bei hoher Temp. unzersetzbaren Rückstande verbleibt neben $Al(ONa)_3$ und Al_2O_3 eine Verb. von P und Al, wahrscheinlich Al_3P_5, zurück, die durch W. in PH_3 und H_3PO_4 zersetzt wird. Auch HPO_3 und P_2O_5, sowie natürliche und künstliche Phosphate (geglühtes Knochenmehl, Phosphoritpulver, $Mg_2P_2O_7$ und $Ca(PO_3)_2$) werden durch Al bei Rotglut in gleicher Weise zersetzt. Bei Ggw. von SiO_2 kann der gesamte P abdestilliert werden; die Rk. verläuft am vollkommensten, wenn die Verhältnisse nach: 1. $3Ca(PO_3)_2 + 10Al + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + 5Al_2O_3 + 6P$, oder 2. $6NaPO_3 + 10Al + 3SiO_2 = 3Na_2SiO_3 + 5Al_2O_3 + 6P$ berechnet werden. Rossel (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 200; *C.-B.* **1894** I, 668). Rossel u. Léon Franck (*Ber.* **27**, (1894) 52; *C.-B.* **1894** I, 407). Léon Franck. Am leichtesten wirkt Al-Pulver auf $Ca(PO_3)_2$ ein, doch darf dieses nicht in Form von geglühtem Superphosphat angewendet werden, da dessen $CaSO_4$-Gehalt infolge der reduzierenden Wirkungen des Al auf Sulfate zu explosiv verlaufenden Nebenrkk. Veranlassung gibt; die Knochenasche muß also vorher mit HCl aufgeschlossen und das Prod. zu $Ca(PO_3)_2$ geglüht werden, das nun mit Al-Pulver und Kieselguhr gemischt auf Rotglut erhitzt wird. Léon Franck.

4. Man erhitzt das natürlich vorkommende $Al_3(PO_4)_2$ (Redondaphosphat) mit $Ca_3(PO_4)_2$, Kohle und Sand im elektrischen Ofen mit einem Wechselstrom von 5000 Amp. und 50 bis 60 Volts. Infolge der starken Hitze verbindet sich der O mit der Kohle und P destilliert über. Nebenbei entstehen zwei Schlacken, hauptsächlich ein Silikat von Al und Ca und

darin verteilt in kugelförmigen Konkretionen eine stahlgrau gefärbte, sehr harte und spröde M., die aus den Verbb. Fe_4PSi_2 und Fe_3PSi_5 bzw. aus Gemischen von Eisensilicid und -phosphit zu bestehen scheint. JOHN C. CHORLEY (*Chem. N.* **65**, (1892) 301; *C.-B.* **1892** II, 232).

5. Ein Gemisch von $Al_3(PO_4)_2$, NaCl und Kohle wird in einem Strome von HCl-Gas in einer Retorte erhitzt. Hierbei erfolgt zunächst die Rk.: $Al_2O_3,P_2O_5 + 4NaCl + 3C + 6HCl = Al_2Cl_6,4NaCl + 6H + 3CO + P_2O_5$. Bei Weißglut reagiert dann P_2O_5 mit Kohle unter Entw. von P und CO. Letztere Rk. erfordert eine etwa 30stündige Erhitzung. A. SHEARER u. R. R. CLAPP (*Engl. Pat.* 7636 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 386; *C.-B.* **1895** II, 267).

6. Natürliches oder künstliches Phosphat wird mit HNO_3 aufgeschlossen, die Lsg. mit K_2SO_4 versetzt, das entstandene $CaSO_4$ abfiltriert und zum Filtrat $Hg(NO_3)_2$ hinzugefügt. Bei der Dest. des erhaltenen $Hg_3(PO_4)_2$ mit Kohle geht zuerst Hg und hierauf P über, als Nebenprod. wird KNO_3 gewonnen. A. NICOLLE (*Pharm. J.* [3] **19**, (1888) 148; *J. B.* **1888**, 2678).

Ehe man den P-Gehalt der Knochen kannte, bereitete man den P aus Menschenharn, indem man entweder den zur Honigdicke eingedampften Harn für sich oder mit Sand oder mit Kohlepulver gemengt, BRANDT, BOYLE, oder unter Zusatz von 0.1% $PbCl_2$ und 0.5% Kohlepulver, MARGGRAF, oder den aus frischem Harn durch Pb-Salze gefällten Nd. nach vorhergehendem Trocknen, mit 1/4 T. Kohlepulver gemischt, GIOBERT, destillierte.

Bericht über die Fabrikation des Phosphors: J. LAWRENCE SMITH (*Am. Chemist* [2] **2**, (1871) 41; *J. B.* **1871**, 1010). J. B. READMAN (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 163; *C.-B.* **1890** I, 776). — Über die Einführung der P-Fabrikation in Deutschland: W. JETTEL (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 919; *C.-B.* **1892** II, 275).

App. zur trockenen Kondensation von P-Dämpfen: COMPAGNIE ELECTRIQUE DU PHOSPHORE, BILLANDOT & Co. (*D. R.-P.* 106498 (1898); *C.-B.* **1900** I, 575). — App. zur Dest. von P in kleinem Maßstabe aus einer Mischung von $Fe_3(PO_4)_2$ und ausgeglühtem Koks: MINARY u. SOUDRY (*Chem. N.* **11**, (1865) 174; *J. B.* **1865**, 775).

b) *Reinigung, Aufbewahrung, Granulierung.* — Der rohe P wird unter w. W. geschmolzen und entweder durch Wildleder oder durch poröse Platten mittels Dampfdruck gepreßt oder durch nochmaliges Destillieren aus gußeisernen Retorten oder durch Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 vom roten P und Kohle, die ihm beigemengt sind, befreit und nach dem Schmelzen in Glasröhren zu Stangen geformt. — Durch längeres Schmelzen mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wird der käufliche P fast vollkommen farblos, nur in etwas dickeren Teilen zeigt er einen schwachen Stich ins Gelbliche. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 215; *C.-B.* **1893** II, 993).

Der käufliche P enthält häufig As, wie zuerst HERTZ u. BÄRWALD (*Berl. Jahrb.* **32** II, 113) fanden. Wenn nämlich die zum Aufschließen des $Ca_3(PO_4)_2$ benutzte H_2SO_4 arsenhaltig war, so mischte sich die As_2O_3 der H_3PO_4 bei, wird mit ihr reduziert und gelangt so als Verunreinigung mit in die Vorlage. — In einer P-Sorte fand WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* **32** II, 125; *Pogg.* **31**, (1834) 126) 0,76% As. — Ein solcher P gleicht an Zähigkeit und Farbe dem reinen, aber die von der weißen Kruste befreite Oberfläche ist rauchgelb, während das Innere die blaßgelbe Farbe des reinen P besitzt. Ein so verunreinigter P löst sich völlig in CS_2 auf, aber die Lsg. scheidet bald einen rotgefärbten, aus As_2S_3 und rotem P bestehenden Nd. aus; W., unter welchem solcher P längere Zeit aufbewahrt wird, nimmt As_2O_3 auf. WITTSTOCK. — Digeriert man As-haltigen P 1/2 Stunde mit 2 T. HNO_3, D. 1.1, so nimmt diese das meiste As auf, das dann leicht mittels H_2S nachgewiesen werden kann; BÄRWALD; vollständig As-frei wird P aber erst dann erhalten, wenn man ihn mit öfters erneuerten Mengen verd. HNO_3 solange digeriert, bis nur noch 1/6 der angewandten Menge übrig bleibt. WITTSTOCK. — Um den P von Verunreinigungen, speziell von As_2O_3 zu reinigen, schmilzt man ihn auf dem Wasserbade unter einer Schicht von frischem NaOBr unter häufigem Umrühren. Alle Verunreinigungen werden schnell gelöst, während der gewöhnliche P nur sehr langsam angegriffen wird. G. DENIGÈS (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, (1892) 237; *C.-B.* **1892** I, 585).

Dampft man die Lsg. eines solchen P. in verd. HNO_3 ab, so trübt sie sich bei einer gewissen Konz. unter vollständiger Ausscheidung des As, welches durch die vorhandene H_3PO_3 zu einem schwarzen Pulver reduziert wird. BÄRWALD. WITTSTOCK. S. auch DULK (*Berl. Jahrb.* **34** I, 247); WACKENRODER (*J. prakt. Chem.* **2**, (1834) 340); LIEBIG (*Ann.* **11**, (1834) 260). — Ohne derartige große Verluste erhält man absol. As-freien P durch zweimalige W.-Dampfdestillation in einer CO_2-Atmosphäre. Innerhalb 8 Stunden gehen etwa 50 g P über, der in W. von 30° aufgefangen wird und in diesem bald erstarrt. NORLLTING u. FEUERSTEIN (*Ber.* **33**, (1900) 2685; *C.-B.* **1900** II, 938).

Mancher P ist im geschmolzenen Zustande gelb, wird aber besonders bei schnellem Erkalten schwarz (vgl. „schwarzer Phosphor"). Durch Kochen mit A. kann man ihm diese Eigenschaft nehmen, während sie P beim Schmelzen mit H_3PO_4 erhält. BONZ (*Crell. Ann.* **1**, (1788) 392).

Der im übrigen reine P ist meist durch etwas beigemengten roten P gelblich oder rötlich gefärbt; um ihn hiervon zu befreien und farblos zu erhalten, dienen folgende Mittel:

1. Man digeriert ihn längere Zeit unter öfterem Schütteln mit sehr verd. HNO_3 in einem Kolben mit Gasentwicklungsrohr, das in W. taucht. Der rote P verwandelt sich schneller in H_3PO_3 und H_3PO_4 als der gewöhnliche. — Cl-Wasser wirkt ähnlich.

2. Man erhitzt den P mit wss. KOH oder NH_3 und dann mit A.

3. Man erhitzt ihn in einer Lsg. von KOH in 75%igem A., wodurch er schon in einigen Minuten in eine wasserhelle Fl. verwandelt wird. Dieser P erstarrt unter der alkoh. KOH bei gewöhnlicher Temp. erst nach mehreren Wochen, schnell beim Abkühlen auf — 2.5°, worauf er seinen gewöhnlichen F. zeigt. Gießt man ihn auf Fließpapier, so erstarrt er, sobald die anhängende Lauge in das Papier gedrungen ist, besonders schnell beim Berühren mit einem Fe-Drahte. Gießt man die KOH von ihm ab und überschüttet man ihn schnell mit möglichst k. W., so erstarrt er plötzlich zu einer schneeweißen, leicht zu zerbröckelnden M. von kristallinischem Gefüge. Bei langsameren Abkühlen durch W. erstarrt er zu einer weißen M. von Wachskonsistenz. Wird dieser weiße P mit wss. KOH stark erhitzt, nach 3 Minuten von der Lauge befreit und mehrmals mit recht k. W. übergossen, so erhält man ihn bald wasserhell, bald nur durchscheinend. R. Böttger (*Schw.* **67**, (1833) 141).

4. Man fügt zu 1 T. CS_2, welcher sich unter 84%igem A. befindet, 10 T. P, welcher sich löst, während der rote P nebst der weißen Kruste an die Oberfläche der Lsg. steigen. Hierauf fügt man ungefähr 11 T. wss. KOH hinzu und erhitzt ungefähr acht Minuten, bis die weiße und rote Substanz gelöst sind und sich der CS_2 in Kaliumxanthogenat verwandelt hat. Nach dem Erkalten gießt man die alkal. Fl. ab, wäscht den P wiederholt mit k. W., erhitzt ihn unter A., der ein wenig KOH enthält, um CS_2 vollständig zu entfernen (ein Gehalt an CS_2 macht P bröcklig und selbst breiartig) und wäscht ihn mit k. W. Bei raschem Abkühlen erscheint der so gereinigte P schneeweiß, bei langsamem wasserhell. R. Böttger (*Schw.* **68**, (1833) 141; *J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 361).

5. Man schmilzt den P in einer konz. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 und schüttelt, bis er sich in kleine Kügelchen verteilt, die sich in der Ruhe wieder vereinigen. Der so behandelte P bleibt gewöhnlich nach dem Abkühlen fl., erstarrt aber sogleich, wenn man ihn mit einem festen Körper berührt. Wöhler (*Ann.* **45**, (1843) 249).

6. Man destilliert den P im H-Strome in eine mit W. und zerstoßenem Eis gefüllte Vorlage ab und verlangsamt die Dest. so. daß die Dämpfe beim Austritt aus dem etwas nach oben gerichteten und bis etwa in die Mitte der Vorlage reichenden Retortenhalse nicht mehr als Fl. abtropfen. Der so gewonnene P bildet eine leichte und plastische, schneeweiße Masse. Remsen u. Reiser (*Am. Chem. J.* **4**, (1883) 459; *Chem. N.* **48**, (1883) 201; *Ber.* **16**, (1883) 1095; *J. B.* **1883**, 312).

7. Man trocknet P zur Reinigung bei 80° und destilliert ihn danach. J. Böeseken (*Chem. Weekblad* **4** (1907) 200; *C.-B.* **1907** I, 1772).

Der P wird in mit W., oder besser mit nicht gefrierenden Gemischen, wie W. und A. oder Glycerin gefüllten Gefäßen im Dunkeln aufbewahrt.

Um P zu granulieren, schüttelt man ihn mit einer w. Fl. bis zum Erstarren. Hierzu eignet sich nach Casaseca (*J. Pharm.* **16**, 202) A. von 36° Bé besser als W. Nach Böttger (dessen *Beiträge* **1**. 65; **2**, 127) wird der P durch frischen Menschenharn am feinsten granuliert, welcher diese Eigenschaft dem Gehalt an Harnstoff verdankt, weshalb man besser statt des Harns die wss. Lsg. von Harnstoff verwendet. Man füllt einen hohen, 1 Zoll weiten Zylinder zur Hälfte mit Harnstofflsg., erhitzt sie bis zum Schmelzen des eingetragenen P, zerteilt diesen zwei Minuten lang mittels eines Quirls, der durch die Öffnung des Holzdeckels geht, und füllt dann unter fortwährendem Quirlen den übrigen Raum des Zylinders mit k. W. an. Das P-Pulver setzt sich zu Boden und wird nach dem Abgießen der Fl. mit W. gewaschen. — Die Harnstofflsg. wirkt nur durch ihr spez. Gew. und kann durch Lsgg. von Salzen, Zucker usw. ersetzt werden. Blondlot (*J. Parm.* [4] **1**, (1865) 73; *J. B.* **1865**, 126). — Sie wirkt hauptsächlich durch Gas-B. infolge von Zers. des Harnstoffs durch O_3 oder H_2O_2. Die Wirksamkeit der Fl. ist bedingt durch ihre chemische Natur, ihr spez. Gew., ihre Schleimigkeit oder durch Gasbildung; anwendbar sind außer den oben genannten Fll.: CH_3OH, verd. Aceton, wss. NH_3, Lsgg. von Gummi, Dextrin, Leim, verd. Kleister, wss. Lsgg. von $(NH_4)_2CO_3$. Fll., in denen schwache Gasentw. stattfindet, z. B. CO_2-haltiges W. Feine Zerteilung gelingt nur mit reinem und wasserhellem Phosphor. Schiff (*Ann.* **118**, (1861) 88; *J. B.* **1861**, 110. Vgl. auch *Ann. Suppl.* **4**, (1865/1866) 37; *J. B.* **1865**, 127). — Man reinigt den gewöhnlichen P erst durch Erwärmen mit einer wss. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 und schüttelt dann den ganz hellen, durchsichtigen P in einer starken Glasflasche mit genügend w. W. so lange, am besten in einer Schüttelmaschine, bis der anfangs fl. P erstarrt ist. Er bildet dann feine durchsichtige Kügelchen. Michaelis u. Pitsch (*Ber.* **32**, (1899) 337; *C.-B.* **1899** I, 725).

II. Roter Phosphor. a) *Hellroter, orangeroter, scharlachroter.* — 1. Einige Stückchen reinen, durchsichtigen, gewöhnlichen P werden in ein kurzes, starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen, das in eine hakenförmig gebogene, dickwandige Kapillare mündet, und dies wird in einen Dampfmantel (wie er zur DD.-Best. nach dem Luftverdrängungsverfahren dient) gehängt; die Kugel des Dampfmantels enthält Diphenylamin, welches man zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten sieht man den Inhalt des Rohres sich in eine feurigrote (nicht rotbraune) M. verwandeln. VICTOR MEYER (*Ber.* **15**, (1882) 298; *J. B.* **1882**, 212).

2. Man erhitzt gewöhnlichen P in zugeschmolzenen Röhren 650 Stunden auf 265°, TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 748; *C.-B.* **1874**, 290; *J. B.* **1874**, 114), 24 Stunden auf 230°, MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 303; *C.-B.* **1893** II, 413), 24 Stunden auf ungefähr 240°, RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 227; *C.-B.* **1893** II, 993), indem man das Rohr senkrecht in das Luftbad stellt. MUTHMANN. — Beim Erhitzen von As-freiem, gewöhnlichem P in einem mit H gefüllten Rohre auf 310° findet eine partielle Umwandlung in roten P statt: nach der Extraktion mit CS_2 hinterbleibt ein hellrotes Pulver, welches im Äußeren völlig dem aus Lösungsmitteln erhaltenen Stoffe gleicht. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 983; *C.-B.* **1903** I, 1070).

3. Man erhitzt eine Lsg. von 100 g gewöhnlichen P in 1 kg PBr_3 10 Stunden am Rückflußkühler auf einem Sandbade zum Sieden, saugt das Prod. ab und entfernt durch mehrmaliges Aufkochen des Rückstandes mit CS_2 das Lösungsmittel und die kleinen Reste von unverändertem, gewöhnlichem Phosphor. SCHENCK (*Ber.* **35**, (1902) 357; **36**, (1903) 979; *C.-B.* **1902** I, 559; **1903** I, 1070). — Aus 100 g P werden so durchschnittlich 130 g erhalten; das Plus besteht aus PBr_3, das durch Auskochen mit indifferenten Lösungsmitteln ($CHCl_3$, CCl_4, CS_2) nicht zu entfernen ist, auch rauchen die Präparate trotz ihres hohen PBr_3-Gehaltes nicht, wenn sie der feuchten Luft ausgesetzt sind; das PBr_3 wird also außerordentlich fest gehalten; seine Entfernung gelingt erst durch Auskochen mit W.; die allerletzten Reste zu beseitigen, hält aber äußerst schwer und dafür bleibt H_3PO_3 zurück, die ebenfalls mit außerordentlicher Zähigkeit zurückgehalten wird und für deren völlige Entfernung es kein Mittel gibt. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 980; *C.-B.* **1903** I, 1070).

4. Man löst 5 g gewöhnlichen P in 100 g sd., frisch destilliertem PCl_3 auf und gibt dreimal je 5 g feingepulvertes $AlCl_3$ hinzu. Von der porösen, orangerot gefärbten Masse destilliert man das PCl_3 in einem trockenen CO_2-Strom ab und extrahiert die erkaltete Masse mehrere Tage mit trockenem CS_2 zur Entfernung des gewöhnlichen P. Das $AlCl_3$ kann nur durch Zers. mit Eiswasser beseitigt werden, und hierdurch wird der P wasserhaltig. J. BÖESEKEN.

5. Werden Lsgg. von P in CS_2, C_6H_6 oder $CHCl_3$ dem direkten tropischen Sonnenlichte ausgesetzt, so beginnt schon nach wenigen Minuten die Ausscheidung eines gelbrot gefärbten Nd., welcher aus einer Mischung roter und gelber P-Teilchen besteht. Ähnlich verhält sich gewöhnlicher P im Vakuum mit oder ohne Zugabe von J im tropischen Sonnenlichte. Im zerstreuten Sonnenlichte bildet sich in der mit etwas PBr_3 versetzten Lsg. von P in CS_2 ein glänzend gelbgefärbter Nd., welcher nach einigen Tagen orangerot und nach einigen Monaten lebhaft rot wird. Durch keine Anordnung der Versuchsbedingungen konnte diejenige Modifikation erhalten werden, welche sich beim Aufbewahren von gewöhnlichem P bei niederer Temp. an der Oberfläche der Stücke bildet. PEDLER (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 599; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 729; *J. B.* **1890** I, 487; *Chem. N.* **61**, (1890) 214; *C.-B.* **1890** I, 958).

Lsgg. von P in CS_2 werden am Lichte nicht gerötet, BÖCKMANN (*Scher. J.* **5**, 243), A. VOGEL (*Schw.* **7**, (1813) 95; *Gilb.* **45**, (1813) 63; **48**, (1814) 375); unter deutschen Sommerverhältnissen erhält man aus konz. Lsgg. von P in CS_2 niemals reinen roten P; ist die Lsg.

vollständig trocken, so enthält das Präparat erhebliche Mengen von S und C, ist dagegen auch nur eine Spur von Feuchtigkeit enthalten, auch Sauerstoff. MICHAELIS u. v. AREND (*Ann.* **314**, (1901) 260; *C.-B.* **1901** I, 479). — Vgl. auch b, 1).

b) *Dunkelroter, hexagonaler,* (*amorpher*, SCHRÖTTER, *amorpher metallischer*, HITTORF, *violetter, anisotroper,* J. BÖESEKEN). 1. *Durch Belichtung.* — Gewöhnlicher P wird durch weißes Licht oder durch die brechbaren Strahlen des Spektrums gerötet. — Die Umwandlung in roten P, welche man früher als eine Oxydbildung betrachtete und daher, wenn sie im Vakuum oder in O-freien Gasen erfolgte, durch Zers. anhängender Feuchtigkeit zu erklären suchte, findet auch bei gänzlicher Abwesenheit von Feuchtigkeit in der TORRICELLI'schen Leere und in völlig O-freien Gasen statt, selbst im zerstreuten Licht und bei einer Temp. von —14°, auch wenn das Licht durch eine Wasserchicht gegangen war. Die Umwandlung findet nicht durch die ganze M. statt, sondern es scheiden sich einzelne rote Teilchen ab; auch feuchter P bildet dabei keinen PH_3. SCHRÖTTER. — Im Vakuum und in O-freien Gasen verdampft der P zuerst und legt sich dann an die durchsichtigen Gefäßwandungen als braunrote M. an. — Im NO-Gas überzieht sich der P nicht rot, sondern wird weiß; bei Ggw. von Schwefelphosphor wird P nicht gerötet. — Das Licht der S-Flamme und des indischen Weißfeuers rötet den P nicht. BÖCKMANN. A. VOGEL. — In CS_2 gelöster P zeigt ein dem S ähnliches Verhalten am Lichte; das durch eine Linse konz. Sonnenlicht erzeugt in einer Lsg. von P in CS_2 an seiner Eintrittsstelle einen gelben Fleck, der später rotbraun wird. Das aus der Fl. austretende Licht enthält noch fast alle leuchtenden Strahlen, nur in der Nähe der FRAUENHOFER'schen Linie H sind dieselben merklich geschwächt, auch die weniger brechbaren ultravioletten Strahlen können noch durch phosphoreszierende Subst. nachgewiesen werden; die mehr brechbaren jenseits der Linie N im chemischen Spektrum aber sind vollständig verschwunden. LALLEMAND (*Compt. rend.* **70**, (1870) 182; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 36; *J. B.* **1870**, 278). — Ist die Lsg. von P in CS_2 vollständig trocken, so enthält der durch Belichtung gewonnene rote P erhebliche Mengen von S (7 bis 14%) und von C (bis 8%), ist aber zugleich nur eine Spur von Feuchtigkeit vorhanden, so enthält er auch O. Aus einer Lsg. von P in trockenem CCl_4 erhält man einen C-haltigen roten P, der alkoh.-wss. Alkali-Lsgg. keine Spur rot färbt. Setzt man P unter W. der Einw. des Lichts aus, so entsteht P_4O. MICHAELIS u. v. AREND. — Bringt man eine zwischen Objekt- und Deckglas geschmolzene und vollkommen farblose Schicht P ins Sonnenlicht, so wird sie bald schwefelgelb und darauf gelbbraun bis rotbraun, ohne körnig zu werden. Die Wirkung des Lichts ist nicht nur oberflächlich, sondern eine P-Kugel färbt sich beim Belichten auch innerlich. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 223; *C.-B.* **1893** II, 993). — Siehe auch REINSCH (*Jahrb. prakt. Pharm.* **24**, (1852) 212; *J. B.* **1852**, 331); RIEGEL (*Jahrb. prakt. Pharm.* **25**, (1852) 351; *J. B.* **1852**, 331).

2. *Durch Erhitzen.* — α) Man erhitzt gewöhnlichen P in einer O-freien Atmosphäre (z. B. in Luft, aus welcher der O durch Verbrennen von etwas P entfernt worden ist) bei gewöhnlichem Drucke 48 bis 60 Stunden lang auf 240° bis 250°. Es setzt sich eine feste Schicht von rotem P am Boden ab, während die obere Schicht gewöhnlichen P mit rotem gemengt enthält. Man schmilzt letztere durch Zugabe von W. von 50° bis 60°, gießt sie ab und zieht aus der unteren Schicht, nachdem man sie nötigenfalls unter W. zerrieben hat, den noch beigemengten, gewöhnlichen P durch Digerieren und Auswaschen mit CS_2 aus, wobei man das Filter bis zur vollständigen Entfernung des gewöhnlichen P stets mit der Fl. gefüllt halten muß, weil sonst der beim Verdunsten des CS_2 in fein verteiltem Zustande zurückbleibende P sich leicht an der Luft entzündet. Statt des Auswaschens mit CS_2 kann man auch die nur einmal damit ausgezogene M. mit KOH, (D. 1.3), kochen und sie zuerst mit HNO_3 enthaltendem, dann mit reinem W. auswaschen. Die Umwandlung des P durch Erhitzen beginnt langsam schon bei 215°. Im Vakuum wird sie verlangsamt und findet bei 393 mm Druck im Dunkeln überhaupt nicht mehr statt, weil der F. unter die zur Umwandlung erforderliche Temp. gesunken ist. Gleichzeitige Einw. des Lichts unterstützt die Wirkung der Wärme, so daß die Umwandlung bei niedrigerer Temp., als im Dunkeln, sowie beim Erhitzen am Licht rascher, als durch Be-

lichtung allein stattfindet. Erhitzt man den P acht Tage lang bis nahe an 200°, so erhält man zusammenhängende, dunkelbraungefärbte MM., denen nur noch sehr wenig gewöhnlicher P beigemengt ist. SCHRÖTTER. Bei 260° erfolgt nach SCHRÖTTER bereits Rückbildung von gewöhnlichem P, nach HITTORF erfolgt bei dieser Temp. keine und selbst bei erheblich höherer Temp. nur geringe Rückbildung. — β) Man erhitzt gewöhnlichen P in geschlossenen Gefäßen auf Tempp. von über 300°. Die Umwandlung findet in wenigen Minuten statt; man erhält eine harte braungefärbte, durch die Dampfblasen poröse M. neben einer geringen Menge aus dem Gase verdichteten gewöhnlichen P. Es können eiserne statt gläserne Gefäße angewandt werden, da Fe erst bei Glühhitze von P angegriffen wird. HITTORF. — Man erhitzt gewöhnlichen P bei hohen Tempp. im geschlossenen Rohre auf dem Verbrennungsofen. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **100**, (1885) 355; *J. B.* **1885**, 437). — Der P verträgt nur sehr wenig Hitze; er verliert bald seine Farblosigkeit und wird zunächst gelb bis braun und stellenweise körnig; bei stärkerem Erhitzen werden die gelbbraun gekörnten Flecke allmählich vollkommen trübe, bei auffallendem Lichte steinrot und fast vollkommen undurchsichtig. Erhitzt man P schnell in einer zugeschmolzenen Glasröhre, so schmilzt er erst, wird tiefgelb bis braun, fängt an zu destillieren, bekommt bald trübe, steinrote Stellen und wird bald in eine so gefärbte M. und schließlich in schwarzbraunen, fast vollkommen undurchsichtigen P verwandelt. RETGERS.

Um den roten P von dem gewöhnlichen zu trennen, übergießt man am besten die M. mit etwas CS_2 und setzt $CaCl_2$-Lsg. von 38° bis 40° Bé (D. 1.349 bis 1.384) hinzu; die Lsg. des gewöhnlichen P in CS_2 schwimmt oben auf, der rote P bleibt am Boden. Nötigenfalls wiederholt man die Behandlung mit CS_2, nachdem man die erste Lsg. abgegossen hat. NICKLÈS (*Compt. rend.* **42**, (1856) 646; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 274; *C.-B.* **1856**, 574; *J. B.* **1856**, 280). [Nach NICKLÈS soll die Sonderung dadurch bewirkt werden, daß das spez. Gew. der Lsg. größer als das des gewöhnlichen, geringer als das des roten P ist, wozu jedoch eine $CaCl_2$-Lsg. von 66° Bé (D. etwa 1.84) erforderlich wäre, die sich bei der zulässigen Temp. nicht herstellen läßt. KRAUT.] — Um den roten P vom gewöhnlichen zu befreien, kocht man das zerriebene Prod. mit 10%iger Sodalsg. zwei Stunden im Ölbade. TH. WEYL (*Ber.* **39**, (1906) 1307; *C.-B.* **1906** I, 1864).

3. *Durch Einwirkung des elektrischen Funkens.* — Beim Durchschlagen des Induktionsfunkens durch im Vakuum geschmolzenen gewöhnlichen P bildet sich roter Phosphor. GROVE (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, 1863; *J. B.* **1863**, 57). — Durch elektrische Entladungen in luftleeren, mit P-Dampf gefüllten GEISSLER'schen Röhren wird roter P gebildet, der sich als fest anhaftender, bei hinreichender Dünne die Farbe und den Glanz von Au zeigender Überzug an den Wänden der Röhre absetzt. GEISSLER (*Pogg.* **152**, (1874) 171; *J. B.* **1874**, 224). HITTORF. — Man erwärmt die Röhren am besten auf 255° (im Dampfe sd. Benzoësäure). Da bei dieser Temp. der rote P keine merkliche Dampfspannung besitzt, so entleert sich die Röhre nach längerer Dauer der Entladungen fast vollständig. — Elektrische Spannung ohne leuchtende Funkenentladungen bewirkt keine Veränderung. Das Licht hat keinen Anteil an derselben; denn durch eine Linse konz. Sonnenlicht bewirkt keine Umwandlung des P-Dampfes; diese findet dagegen auch an den Stellen statt, die man gegen die Einw. des elektrischen Lichtes schützt. Die Umwandlung wird ausschließlich durch die bei den Entladungen stattfindende Erhitzung des P-Dampfes bewirkt. Man erreicht sie ebensowohl, wenn man zwischen die Pt-Drähte der Röhre einen in der Mitte verd. Kohlenzylinder einschaltet und diesen durch einen elektrischen Strom an der dünnen Stelle zu bei Tage sichtbarer Rotglut erhitzt; bei nur im Dunkeln sichtbarem Glühen entsteht kein roter P. Auch wenn man Dampf von gewöhnlichem P im H-Strom durch ein zur Hälfte weißglühendes, zur Hälfte auf der Temp. des sd. Hg erhaltenes Porzellanrohr streichen läßt, setzt er sich in letzterem Teile zu einer Kruste

roten P ab, während er sich in einem weiter angefügten Glasrohre als gewöhnlicher P verdichtet. — In einer P enthaltenden Glasröhre, die, mit Sand umgeben, in einem Tiegel bis zur höchsten Temp. erhitzt wurde, welche das strengflüssige Glas ertragen konnte, und die mit demselben erkaltete, hatte sich dagegen nur eine Spur von rotem P gebildet. HITTORF. [Vielleicht enthielt das Rohr nicht mehr P, als durch die Hitze in Dampf verwandelt werden konnte. KRAUT.]

4. *Durch Einwirkung von Jod.* — α) Erhitzt man geschmolzenen gewöhnlichen P mit J, so färbt sich die M. bei 100° tief rot, scheidet bei 120° bis 130° ein rotgefärbtes Pulver aus, wird bei 160° fest und explodiert bei 200°, wobei der gesamte P in die rote Modifikation übergeführt wird. 1 At. J kann 400 At. P umwandeln. Bringt man aber das J in den vorher bei geeigneter Temp. geschmolzenen P, so findet die Umwandlung rasch und unter beträchtlicher Wärmeentw. statt. — Wahrscheinlich bildet sich zuerst P_2J_4, in welchem der P in der roten Modifikation enthalten ist; dieses zersetzt sich unter Ausscheidung eines Teiles von rotem P und B. eines höheren Jodids, welches sich wiederum mit neuen Mengen von P verbindet, sich dann wieder zersetzt und so allmählich den ganzen P umwandelt; die allmähliche Umwandlung läßt sich bei Verwendung einer langen Glasröhre verfolgen. — Das entstandene Gemenge von rotem P und P_2J_4 läßt sich fast unverändert destillieren unter B. einer Spur von gewöhnlichem P, entweder weil überhaupt keine Umwandlung des roten P stattfindet, oder weil der gebildete gewöhnliche P durch P_2J_4 sogleich wieder in roten P umgewandelt wird. BRODIE (*Chem. Soc. Quart. J.* **5**, (1853) 289; *J. B.* **1852**, 329). — HITTORF bezweifelt die Richtigkeit von BRODIES Erklärung der allmählichen Umwandlung durch J. Läßt man in den offenen Schenkel eines auf 200° erwärmten, mit gewöhnlichem P gefüllten heberbarometerförmigen Rohrs etwas J einfallen, so erstarrt der darin enthaltene P sogleich zu rotem P, während der des geschlossenen unverändert fl. bleibt, weil das spez. schwerere P_2J_4 nicht in demselben aufsteigen kann; fände B. und Zers. zweier J-Verbb. statt, so müßten diese seiner Ansicht nach sich auch in den aufwärts gerichteten Schenkel fortpflanzen. Erwärmt man J und P zusammen wenig über 100°, so bildet sich nur P_2J_4, welches sich im geschmolzenen P löst und keine oder äußerst langsame Veränderung bewirkt; die Erstarrung bei 160° tritt unter starker Wärmeentw. ein. HITTORF. Das von BRODIE erhaltene Prod. ist ein Gemisch einer J-Verb. des P mit rotem Phosphor. SCHENK (*Ber.* **36**, (1903) 980). — Nach PEDLER bildet sich aus gewöhnlichem P und J im Vakuum bei der Belichtung ein gelbrotgefärbtes Prod. — Es ist anzunehmen, daß sich hierbei die unbeständige Verb. P_3J_4 bildet, welche nach: $P_3J_4 = P_2J_4 + P$ (rot) zersetzt wird. A. BESSON (*Compt. rend.* **124** (1897) 1348; *C.-B.* **1897** II, 175). — Das in der Kälte unter dem Einflusse des Lichtes oder bei ca. 160° unter dem Einflusse der Hitze allein entstehende P_2J_4 wird durch den gewöhnlichen P augenblicklich zu P_4J reduziert nach: $7P + PJ_2 = 2P_4J$; bei 160° beginnt das P_4J sich wieder nach: $2P_4J = PJ_2 + 7P$ (rot) zu zersetzen. Da das P_2J_4 weiter auf neue Mengen von gewöhnlichem P einwirken wird, so wird bei einer Temp., bei welcher diese beiden Rkk. gleichzeitig möglich sind, das System sich erst dann im wirklichen Gleichgewichte befinden, wenn der gesamte gewöhnliche P verschwunden ist. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **141**, (1905) 256; *C.-B.* **1905** II, 742). — β) Man setzt zu einer Lsg. von P in CS_2 etwas J, läßt freiwillig verdampfen, zersetzt den Rückstand mit W. und zieht den noch darin enthaltenen gewöhnlichen P mit CS_2 aus. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 242; *J. B.* **1850**, 270). — P_2J_4 zerfällt mit W. nach: $3PJ_2 + 3H_2O = 6HJ + P_2O_3 + P$ unter B. orangegelber Flocken, die, vollständig ausgewaschen, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zusammensintern und die Farbe des roten P annehmen. HITTORF. — Nach RÜDORFF (*Pogg.* **128**, (1866) 463; *J. B.* **1866**, 114) entsteht dabei nicht roter P, sondern P_4H_2. (S. u.) — γ) Beim Erhitzen einer Lsg. von J und viel überschüssigem P in CS_2 auf 100° in geschlossenen Gefäßen bildet sich ein aus P_2J_4 und rotem P bestehender Niederschlag. BRODIE. — δ) Die Darst. von fein verteiltem, rotem P durch Erhitzen einer Lsg. von gewöhnlichem P unter Zusatz von J wird am besten so bewirkt, daß man als Lösungsmittel Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin oder ähnliche Kohlenwasserstoffe verwendet. Der Verlauf der dabei auftretenden chemischen Vorgänge ist so zu denken, daß sofort bei Berührung des J mit dem P sich PJ_3 bildet, welches bei höherer Temp. nicht beständig ist, vielmehr in roten P und freies J zerfällt, welch letzteres dann weitere Mengen von P in dieser Weise umwandelt. Dabei wird das Lösungsmittel nicht angegriffen und man hat es ganz in der

Hand, den Zusatz von J so zu bemessen, daß dessen Beseitigung aus dem dargestellten roten P überflüssig ist. Man kann nach diesem Verfahren sowohl in geschlossenen Gefäßen, wie am Rückflußkühler arbeiten. Ersteres wird man bei Anwendung von Naphthalin stets vorziehen, da das bei niedriger Temp. feste Naphthalin die oberen, kalten Teile des Rückflußkühlers verstopfen würde. Bei Anwendung eines fl. Kohlenwasserstoffes kann man in der Weise verfahren, daß man zu der sd. Lsg. des P in einem der genannten Kohlenwasserstoffe aus einem seitlich höher stehendem Gefäße allmählich eine schwache Lsg. von J in demselben Lösungsmittel tropfen läßt, wobei Xylol die beste Ausbeute gibt. Vor dem PBr_3 oder CS_2 haben die Kohlenwasserstoffe außer anderem noch den Vorzug, daß sie von dem gewöhnlichen P nicht angegriffen werden. F. Todtenhaupt (*D. R.-P.* 171364 (1904); *C.-B.* **1906** IIa, 380). — ε) Bei der Darst. von C_2H_5J aus P, J und A. (sowie bei vielen ähnlichen Prozessen) bildet sich ein roter, pulveriger Rückstand von rotem P, den E. Kopp (*Compt. rend.* **18**, (1844) 871) schon mehrere Jahre vor Schrötters Untersuchung als „Phosphor in der roten Modifikation" bezeichnet hatte, welcher bei der Dest. wieder gewöhnlichen P gebe, den er aber nicht rein dargestellt hatte, da er bei der Dest. außer P auch 7% H_3PO_4 erhielt.

5. Se bewirkt in ähnlicher Weise wie J die Umwandlung des gewöhnlichen P in roten schon unterhalb 200°. Hittorf.

6. Blondlot (*J. Pharm.* [4] **9**, 9; *Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 350; *J. B.* **1869**, 186) betrachtet die durch Einw. von KOH, NaOH und NH_3 auf gewöhnlichen P entstehenden Prodd. als roten P. — Mit KOH oder NaOH in ein Rohr eingeschlossener, gewöhnlicher P bedeckt sich mit einer gelben pulverigen Schicht. Mit NH_3 wird er bald schwarz, brüchig und zerfällt selbst zu Pulver. Die Einw. geht schon im Dunkeln vor sich, wird aber durch das Licht befördert. Das schwarze Pulver behält unter W. seine Farbe, wird aber an der Luft unter Entw. einer Spur von NH_3 gelb und zeigt, bis auf die Farbe, alle Eigenschaften des roten P. Durch Ewärmen nimmt es auch dessen Farbe an. — Nach Commaille (*Compt. rend.* **68**, (1869) 263) bildet NH_3 mit P die Verb. P_3H (s. unten). — Früher hatte auch Blondlot (*Compt. rend.* **67**, (1868) 1250) einen Gehalt an einer P und H enthaltenden Verb. in dem gelben Prod. vermutet. — S. auch unter „schwarzer Phosphor".

7. Bei der Zers. des PH_3 durch den elektrischen Lichtbogen. Allerdings ist diesem Präparate viel gewöhnlicher P beigemengt. Lepsius (*Ber.* **23**, (1890) 1644; *C.-B.* **1890** II, 195).

8. Roter P, verunreinigt mit mehr oder weniger P_4S_3, entsteht, wenn man das sogen. P_4S oder P_2S erhitzt oder wenn man P_4S_3 mit gewöhnlichem P erhitzt. F. Isambert (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1628; *J. B.* **1883**, 327).

9. Man behandelt den Handelsphosphor mit einem kräftigen W.-Strom und läßt die helleren und feineren Teilchen ab. Zur weiteren Reinigung kocht man das Präparat mit konz. NaOH, dann mit verd. HNO_3 aus, wäscht es schließlich mit k. W. und trocknet es im Vakuumexsiccator. Der Gehalt an P schwankt zwischen 98.4 und 99.6%. J. Böeseken.

c. *Sogen. metallischer.* — 1. Erhitzt man in einer luftleeren Glasröhre roten P auf 530° (im Dampfe von P_2S_5), während man die andere Hälfte der Röhre auf 358° erhält, so verdichtet sich dort der Dampf zu einer zusammenhängenden, harten, braunroten Kruste von rotem P; erhitzt man aber diese Hälfte im Dampfe von sd. S auf 447°, so bilden sich außerdem auch rote Höcker und Warzen, die aus mkr. kleinen, nadelförmigen Kristallen zusammengesetzt sind. Hittorf.

2. Man füllt eine schwer schmelzbare, weite, an einem Ende zugeschmolzene, am andern Ende verengte Glasröhre unter beständigem Einleiten von CO_2 zu 1/4 mit gewöhnlichem P, zu 3/4 mit Pb-Stücken, entfernt durch Auspumpen Gas und anhängendes W., schmilzt die Röhre zu und schließt das Glasrohr in ein weiteres eisernes Rohr unter Ausfüllung des Zwischenraums mit eingestampfter, gebrannter Magnesia, worauf man unter allmählicher Steigerung der Temp. 8 bis 10 Stunden lang auf mäßige Rotglut erhitzt und dabei in der ersten Zeit von Stunde zu Stunde das Rohr dreht, um die Sublimation des P an einem Punkt zu verhindern, es aber in den letzten Stunden in derselben Lage läßt. Am besten verwendet man Pb, welches schon einmal den gleichen Zwecken gedient hat und dadurch schwerer schmelzbar geworden ist, so daß es in nicht zu starker Glühhitze nicht

schmilzt, sondern nur erweicht und daher eine größere Oberfläche bietet. Das Pb löst den P und läßt ihn an seiner Oberfläche auskristallisieren, hält aber auch Kristalle eingeschlossen, die man durch Lösen des Pb in HNO_3, D. 1.1, gewinnen kann, da diese das Pb leichter angreift als den P. Man wäscht die abgesetzten Kristalle und kocht sie mit konz. HCl, welche sie nicht angreift, sondern nur anhängendes PbO und Pb entfernt. Völlig frei von Pb sind die Kristalle nicht zu erhalten. HITTORF.

3. Durch achtstündiges Erhitzen auf 447° nimmt roter P, ohne eine Spur von Kristallisation zu zeigen, Farbe und spez. Gew. des kristallisierten metallischen P an. HITTORF.

III. Kolloidaler. — Man zerstäubt roten P bei Ggw. von Isobutylalkohol. THE SVEDBERG. — So erhält man das Isobutylalkohol des P. Leider hat roter P in Isobutylalkohol eine merkliche Löslichkeit, der gewöhnliche P ist aber in dieser Hinsicht weit ungünstiger. SVEDBERG.

Zur Herstellung einer Suspension von rotem P in W. wird käuflicher roter P mehrmals mit W. ausgekocht, wobei nach jedesmaligem Absitzen die über dem festen P stehende Fl. abgegossen wird. Hinterläßt das Waschwasser keinen nennenswerten glühbeständigen Rückstand mehr, so bringt man den P in eine geräumige Schüttelflasche, fügt viel W. hinzu, schüttelt einige Zeit gut durch und läßt absitzen. Nach etwa 12 Stunden gießt man die Fl. durch ein dichtes Filter ab. A. MÜLLER (*Ber.* **37**, (1904) 14; *C.-B.* **1904** I, 525).

E. Spezielle physikalische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen. — I. Gewöhnlicher Phosphor. — P schmeckt im gelösten Zustande scharf und widerlich und riecht an der Luft knoblauchartig. — Nach SCHÖNBEIN (*Pogg.* **75**, (1848) 377; *J. B.* **1847/48**, 337) ist der P-Dampf als solcher geruchlos und der Geruch, welchen P an der Luft zeigt, rührt von O_3 und P_4O_6 her, die sich aus P an der Luft bilden. — Näheres s. bei P_4O_6.

a) *Kristallbildung.* — Größere Mengen von P liefern bei dem Erstarren nach dem Schmelzen erbsengroße Dodekaëder und Oktaëder. TRAUTWEIN. BUCHNER (*Kastn. Arch.* **10**, 127 u. 504; *Repert.* **25**, 481). BRAME (*Compt. rend.* **35**, (1852) 728; *Instit.* **1852**, 29; *J. B.* **1852**, 331). — Aus der Lsg. in fl. Ölen schießt der P in Oktaëdern an, PELLETIER, und aus der in Schwefelphosphor in Dodekaëdern. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1823) 270). — Aus Terpentin-, Anis-, Citronen- und Bittermandelöl erhält man nur Rhombendodekaëder oder dessen Kombination mit dem Würfel, aber niemals Oktaëder. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 219). — Sehr schöne farblose, durchsichtige, kleine Kristalle, welche sich im polarisierten Lichte als einfachbrechend erweisen, sublimieren bei schwachem Erwärmen von P im luftleeren oder mit einem indifferenten Gase gefüllten Rohre. MITSCHERLICH (*Ber. Berl. Akad.* **1855**, 409; *J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 257; *Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 301; *Instit.* **1855**, 443; *J. B.* **1855**, 300; *Pogg.* **98**, (1856) 556). GROTH. — Durch mehrtägiges Eintauchen des unteren Teiles eines P enthaltenden, zugeschmolzenen Kolbens (nach vorheriger Absorption des darin enthaltenen O) in ein Wasserbad von 40° erhält man bei Lichtabschluß farblose, diamantglänzende, am Lichte ohne Verlust der Durchsichtigkeit sich rubinrot färbende Kristalle. BLONDLOT (*Compt. rend.* **63**, (1866) 397; *J. B.* **1866**, 113). — Farblose, stark lichtbrechende, durchsichtige, diamantglänzende 3 bis 5 mm lange Kristalle werden erhalten, wenn ein Stück P in einer luftleeren, zugeschmolzenen Röhre vier bis sechs Wochen aufbewahrt wird; nach einigen Stunden, zuweilen gleich nach dem Zuschmelzen, zeigen sich eine Reihe glänzender Punkte, die innerhalb von zwei oder drei Tagen zu deutlichen Kristallen anwachsen. Am Lichte werden sie gelb und undurchsichtig. W. FLIGHT, DOUGLAS HERMANN u. STORY-MASKELYNE (*Ber.* **6**, (1873) 1415; *J. B.* **1873**, 221). DOUGLAS HERMANN (*Chem. N.* **30**, (1874) 194; *J. B.* **1874**, 223).

Wenn man P in eine mit N gefüllte Röhre einschließt, ihn schmilzt und ihm durch Schütteln eine größere Oberfläche gibt, sind nach einigen Tagen Kristalle zu bemerken, WHEWELL (*Chem. N.* **30**, (1874) 205; **39**, (1879) 144; *J. B.* **1874**, 223; **1879**, 223), die als Kombinationen des Oktaëders mit dem Rhombendodekaëder zu betrachten sind. BURGHARDT (*Chem. N.* **39**, (1879) 144; *J. B.* **1879**, 224).

Der P kristallisiert sehr leicht aus w., konz. Lsgg. in CS_2, C_6H_6, Xylol, A., Ae., Petroleum, Methylenjodid durch Abkühlen, sehr schwer dagegen durch Verdampfen des Lösungsmittels (es bleiben hierbei fast immer nur Tropfen von P zurück), ebenso wie aus dem Schmelzfluß, und zwar aus den Lsgg. fast ausnahmslos in Rhombendodekaëdern, die fast immer säulenförmig nach einer kristallographischen Achse entwickelt sind. Ausgezeichnete Kristalle erhält man aus CS_2 und Methylenjodid. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 211; *C.-B.* **1893** II, 993). — Wenn man gewöhnlichen P in CS_2 löst, A. und Ae. hinzufügt und die Lsg. in viel W. gießt, scheiden sich beim Eindampfen Kriställchen von P aus, die zuweilen schöne Rhombendodekaëder bilden. BOKORNY (*Chem. Ztg.* **1896**, 1022; *C.-B.* **1897** I, 395). — Aus der Lsg. in Ae. kristallisiert der sich abscheidende P beim Verdunsten des Lösungsmittels auf einem Uhrglas in Oktaëdern oder Doppeltetraëdern, aus C_6H_6 in langen, dicken Prismen oder säulenförmigen Nadeln. A. C. CHRISTOMANOS (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 132; *C.-B.* **1905** II, 15).

b) *Kristallsystem.* — *Kubisch* (*hexakisokdraëdrisch*). GROTH (*Chem. Kristallogr.* (1906) 18). — Kombination {110}, {111}, {100}, {210}, {421}, {311}, STORY-MASKELYNE (*Tagebl. d. Naturf.-Vers. Wiesbaden*, **1873**, 128; *J. B.* **1874**, 223); GROTH; aus dem Schmelzflusse (beim teilweisen Erstarren größerer Massen und Abgießen des fl. Restes) {110} MITSCHERLICH, GROTH, bei kleinen Mengen (unter einem Deckglase geschmolzen) Kristallskelette mit den Flächen {100}. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 459; *J. B.* **1877**, 4). GROTH. — Aus einer Lsg. von P in CS_2, durch Canadabalsam verdickt, erhält man die Wachstumsformen noch besser. LEHMANN. GROTH. — Geschm. und unterkühlter P bildet, wenn er schnell zur Erstarrung gebracht wird, rhombische Prismen und Säulen. VERNON (*Phil. Mag.* **32**, (1891) 365; *Chem. N.* **63**, (1891) 81; *C.-B.* **1891** I, 568). Es ist unwahrscheinlich, daß hier eine neue Modifikation vorliegt. PICKERING u. TUTTON (*Chem. N.* **63**, (1891) 81; *C.-B.* **1891** I, 568); VERNON hat sicher nur die bei dem P ganz gewöhnlichen säulenförmigen Rhombendodekaëder unter Händen gehabt; die Angabe ist daher zu streichen. RETGERS. — Um sich von der kristallinischen Struktur zu überzeugen, braucht man nur eine Stange von P zu zerbrechen; man kann dann die großblättrige Struktur beobachten, die sich deutlich wie bei einer zerbrochenen Stange Zink äußert. RETGERS.

c) *Spezifisches Gewicht.* — α) Fester Phosphor:

D.	t⁰	Beobachter.
1.826 bis 1.840		SCHRÖTTER.
1.826	10⁰	H. KOPP (*Ann.* **93**, (1855) 129; *J. B.* **1855**, 42).
1.823	35⁰	GLADSTONE u. DALE (*Phil Mag.* [4] **18**, (1859) 30; *J. B.* **1859**, 73).
1.896		BÖCKMANN.
2.0332		FOURCROY.
2.089 (durch alkohol. KOH gereinigt)	17⁰	BÖTTGER.
1.986	0⁰	G. QUINCKE (*Pogg.* **134**, (1868) 356; **135**, (1868) 621; *J. B.* **1868**, 21).
1.83676	0⁰	PISATI u. DE FRANCHIS. (*Ber.* **8**, (1875) 70; *J. B.* **1875**, 51 u. 157.)
1.82321	20⁰	
1.80681	44⁰	

D.	t⁰	Beobachter.
1.8177	13°	
1.828	24.2° 4°	Damien (*Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 579; *J. B.* **1881**, 111).
1.814	44.2° 4°	
1.8272 (für geschm., unterkühlten und rasch zum Erstarren gebrachten P)	13°	Vernon.
1.33676	0°	G. Vincentini u. D. Omodei (*Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 176; *J. B.* **1888**, 156).
1.80654	4.44°	
1.828		A. Wigand (*Wied. Ann.* [4] **22**, (1906) 64; *C.-B.* **1907**, I, 1007).
1.831	18°	J. Böeseken.

β) Geschmolzener Phosphor:

D.	t⁰	Beobachter.
1.88(?)	45°	Schrötter.
1.743	44°	H. Kopp
1.763	35°	Gladstone u. Dale.
1.74924	40°	Pisati u. de Franchis.
1.69490	100°	
1.60270	200°	
1.52867	280°	
1.4850	Kp.	W. Ramsay u. Orme Masson (*Ber.* **13**, (1880) 2146; *J. B.* **1880**, 23).
1.833	43°	G. Quincke.
1.7555	44.2° 4°	Damien.
1.74529	44.4°	G. Vincentini u. D. Omodei.

S. auch Feilitzsch (*Pogg.* **87**, (1852) 206 u. 427; *Ann.* **84**, (1852) 196; *J. B.* **1852**, 251).

d) *Ausdehnungskoeffizient und Volumen.* — P (D.^{10} 1.826) dehnt sich gleichförmig aus bis zum F. (44°), wo sein Vol. 1.017 von dem bei 0° ist, und zeigt dann im Moment des Schmelzens eine plötzliche, 3.4% betragende Volumvergrößerung, so daß das Vol. bei 44° dann 1.052 ist. Es ist für P fest: $V = 1 + 0.000383\ t$; für P fl.: $V = 1{,}05173 + 0.000532\ \delta$ oder $V = 1 + 000506\ \delta$. H. Kopp (*Ann.* **93**, (1855) 129; *Pharm. C.-B.* **1855**, 219; *J. B.* **1855**, 42). — Das Volumverhältnis zwischen festem und fl. P ist bei 40° = 1.03446, bei 44° = 1.0504. Das Vol. des festen P bei t°, bezogen auf das bei 0° ist: $V_t = V_0 + 0.000200 . t + 0.000000115 . t^2$. Das Vol. des fl. P zwischen 50° und 60°, bezogen auf das bei 50°: $V_t = V_{50} + 0.0002969\ (t-50) + 0.0000002115\ (t-50)^2$. Fester P zeigt für 1° den mittleren Ausdehnungskoeffizienten $K = 0.0003674 + 0{,}000000211 . t$. Fl. P von 50° an aufwärts. $K = 0.0005167 + 0.000000370\ (t-50)$. Pisati u. de Franchis (*Gazz. chim. ital.* **1874**, 497; *Ber.* **8**, (1875) 70; *J. B.* **1875**, 51 u. 157). — P dehnt sich bis zu seinem F. (44,1° reduziert auf Luftthermometer) regelmäßig aus, erfährt dann aber eine plötzliche Dilatation ohne merkbare Änderung der Temp.; das Verhältnis der Voll. des fl. und des festen P beim F. ist 1.0345. Thermische Ausdehnungskoeffizienten im Mittel: für festen P 0.000372 zwischen 0° und 44.1°, für fl. P 0.000560 zwischen 26° und 50°. (Letzteres bezogen auf festen P von 0°.) Leduc (*Compt. rend.* **113**, (1891) 259; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 880; *J. B.* **1891** I, 152; *C.-B.* **1891** II, 523). — Proz. Volumänderung im Momente des Schm. = 3,5; Ausdehnungskoeffizient des festen P = 0.000520, des fl. = 0.0003760; Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten = 1.4. G. Vincentini u. D. Omodei. — Der Ausdehnungskoeffizient des festen P beträgt 0.000426, der des fl. 0.000595. A. Hess (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **3**, (1905) 403; *C.-B.* **1906** I, 212).

Spez. Vol. des dreiwertigen P = 25, des fünfwertigen P = 22. H. L. Buff (*Ann. Suppl.* **4**, (1865 1866) 129; *Z. Chem.* **1866**, 374; *J. B.* **1866**, 18). — Spez. Vol. = 25.3. Thorpe (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 21). — Spez. Vol. beim Kp. = 0.6734. W. Ramsay u. Orme Masson. — 1/D. = 54.7. E. Donath u. J. Mayrhofer (*Ber.* **16**, (1883) 1588; *J. B.* **1883**, 26). — Spez. Vol. beim F. = 0.55399 (fest), bzw. = 0.57305 (fl.). Volumvergrößerung beim Schmelzen = 3.44%. A. Hess (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 186; *C.-B.* **1905** I, 1071).

Atomvolumen. — Des freien P = 20.91, des gebundenen = 25.3. W. RAMSAY (*Ber.* **13**, (1880) 2147; *J. B.* **1880**, 24). — Das Atomvolumen des P in den Chloranhydriden der Alkylphosphorsäuren schwankt zwischen 18.09 und 23.31. W. A. KOWALEWSKY (*Z. physik. Chem.* **16**, (1897) 243; *C.-B.* **1897** II, 333).

Zwischen 100 und 200 Atm. beträgt die durchschnittliche Kompressibilität $\frac{DV/V}{\Delta p}$ bei 20° unter Zugrundelegung des Megabars (= 0.987 Atm.) = 0.00000208. RICHARDS u. STULL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 399; *C.-B.* **1904** I, 1638; *Z. physik. Chem.* **49**, (1904) 1; *C.-B.* **1904** II, 635).

e) *Optisches.* α) *Farbe; sogen. weißer, gelber und schwarzer Phosphor.* — Farblos, nach langsamem Erstarren durchsichtig, bei rascher Abkühlung trübe und fettglänzend.

Im Dunkeln unter W. aufbewahrter P behält seine Durchsichtigkeit, GMELIN, aber beim Aufbewahren am Tages- oder Sonnenlichte bedeckt er sich allmählich mit einer, erst gelbroten, dann weißen undurchsichtigen Kruste oder Haut vom spez. Gew. 1.515 bei 15°, PELOUZE, die gleich wie P riecht und im Dunkeln an der Luft leuchtet, sich aber am Lichte schneller rötet als der gewöhnliche P. Dieser weiße Phosphor behält beim Trocknen über konz. H_2SO_4 sein früheres Aussehen, verwandelt sich aber unter 50° in durchsichtigen, geschm. P, und zwar, ohne W. zu entwickeln und überhaupt ohne Verlust an Gew. Also ist das Prod. reiner P, nur von anderer Aggregation als der durchsichtige. H. ROSE (*Pogg.* **27**, (1833) 563). — MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **20**, (1840) 506) fand, daß der über konz. H_2SO_4 getrocknete weiße P beim Schmelzen nur 0.4 bis 0.7% H_2O verliere. — PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **50**, (1832) 83), welcher den weißen P ohne H_2SO_4 trocknete, erhielt beim Schmelzen einen Verlust von 12% H_2O und hielt ihn daher für ein *P-Hydrat* [= P_2,H_2O]. — MULDER J. *Pharm.* **23**, (1838) 20; *J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 383) betrachtet ihn als eine durch Zers. des W. entstandene Verb. von P_4O mit PH_3, weil er sich in Luft enthaltendem W. röte. Diese Röte nahm MARCHAND nicht wahr, auch nicht beim Durchleiten von O durch das W. — Weißer P ist chemisch unveränderter gewöhnlicher P, dessen Oberfläche durch in W. gelösten O korrodiert ist; im luftfreien W. entsteht die weiße Schicht nicht. BAUDRIMONT (*Compt. rend.* **61**, (1865) 857; *J. B.* **1865**, 134).

Durch Destillation im H-Strom wird der gewöhnliche P in Gestalt einer weißen, weichen und plastischen M. erhalten, welche bei der gleichen Temp. schmilzt wie der gewöhnliche P und sich dabei in diesen verwandelt; in CS_2 ist die M. sll. und diese Lsg. ist wenig lichtempfindlich. Man hat also keine neue allotrope Modifikation des P, sondern nur eine „Erscheinungsform" vor sich, welche sich zum gewöhnlichen P so verhält wie Schwefelblumen zu Schwefelstangen. REMSEN u. REISER (*Am. Chem. J.* **4**, (1883) 459; *Ber.* **16**, (1883) 1095). — Schmilzt man ein Körnchen P mit etwas C_6H_6 zwischen Deck- und Objektglas ein, so löst sich der P kaum merklich darin, erstarrt aber ausnahmslos milchweiß und trübe (bei durchfallendem Lichte auch braun). Bei der Betrachtung u. Mk. erweist sich die M. als ein strahliges Aggregat von säulenförmigen Oktaedern. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 220; *C.-B.* **1893** II, 993). Löst man P-Stückchen, die sich unter W. mit einer Kruste bedeckt haben, in CS_2, so bleibt $P_4(OH)H$ zurück. FRANKE (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 341; *Ber.* **20**, (1887) Ref. 358; *J. B.* **1887**, 423). — Die weiße, beim Aufbewahren von gewöhnlichem P unter W. erhaltene Kruste ist sicher keine neue Modifikation des P, sondern vielleicht eher ein Hydrat. RETGERS.

Nach NAPOLI (*Compt. rend.* **25**, (1847) 369; *J. B* **1847/1848**, 337) rührt der gelbe, halbdurchsichtige Zustand, den der gewöhnliche P beim Aufbewahren unter W. annimmt, nicht von Verunreinigungen her, sondern ist dieser Zustand als besondere Modifikation des P zu betrachten; NAPOLI scheint es als auf der Temp. des W., in welchem der P geschm. wird, beruhend anzusehen, ob er gelb und durchscheinend oder farblos erstarrt. KRAUT.

Geschm. farbloser P wird durch rasches Abkühlen schwarz. THÉNARD. — SCHRÖTTER konnte auf diese Weise keine schwarze Färbung erhalten. — Nach R. WILD (*Arch. Pharm.* [2] **79**, (1854) 262; *J. B.* **1854**, 302) ist in dem von ihm beobachteten Falle die Schwärzung auf die Ausscheidung von Fe_2P zurückzuführen. — BLONDLOT (*Compt. rend.* **60**, (1865) 830, *J. B.* **1865**, 134) glaubte gefunden zu haben, daß jeder völlig reine, gewöhnliche, farblose P die schwarze Färbung zeige, wenn man ihn von dem gelb gewordenen Anteile dadurch

befreit, daß man denselben durch Belichtung in roten P umwandelt und den nicht umgewandelten P davon abdestilliert. Die Schwärzung erfolge besser durch sehr langsames Erkalten unter vielem W., als durch rasches Abkühlen nach dem Schmelzen, wobei die anfangs bei 44° farblos erstarrte M. bei weiterem Abkühlen auf +5° bis +6° plötzlich schwarz werde. Er betrachtete dieses schwarze Prod. als die Grundform des P, zu welcher der gewöhnliche farblose P den Übergang bilde. — Später berichtigte er dies dahin, daß nicht jeder P die Eigenschaft besitze, schwarz zu werden. Man erteilt ihm dieselbe dadurch, daß man ihn mit einer Spur Hg destilliert oder ihn damit unter W. auf 100° erhitzt. (Bei vorsichtigem Zusammenrühren des geschm. P mit einem Hg-Kügelchen erhebt sich auf diesem ein Schaum, der kein Gas entwickelt.) Der schwarze P ist nicht homogen, sondern eine von vielen schwarzen Pünktchen durchzogene M. Durch Schmelzen wird er weiß und bei langsamem oder raschem Erstarren wieder schwarz, sobald nur die schwarze Sbst. gehörig darin verteilt ist. Die letztere, die immer nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, bleibt beim Lösen in CS_2 zurück. Sie ist zwar gewöhnlich Hg-haltig, aber nicht, wenn mehrfach destilliert wurde. Sie scheint flüchtiger zu sein als P, daher verschieden von rotem P. Beim Destillieren der schwarzen M. ist der zuerst übergehende Anteil am dunkelsten; die letzten Tropfen sind weiß. Blondlot (*Compt. rend.* **70**, (1870) 856; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 196; *J. B.* **1870**, 278). — Der schwarze P verdankt seine Farbe sicherlich einer Beimischung von Arsenphosphid. Aus reinem P kann man nach noch so oft wiederholter Dest. keinen schwarzen P erhalten, wohl aber, wenn man ihn unter einer Lsg. von As_2O_3 oder As_2O_5 schm. und einige Zeit mit der Lsg. in Berührung läßt. Behandelt man den schwarzen P mit CS_2, so hinterbleibt ein glänzend schwarzes Pulver von der Zus. As_2P. E. Ritter (*Compt. rend.* **78**, (1874) 192; *J. B.* **1874**, 224). So kann man keinen schwarzen P erhalten und es ist anzunehmen, daß ein P, der sich beim Erhitzen mit As_2O_3 schwarz färbt, vorher Spuren von Hg enthalten hat. Blondlot (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1130; *J. B.* **1874**, 225). — Vielleicht ist die Färbung durch eine geringe Menge von rotem P bedingt. P. Thénard (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1131; *J. B.* **1874**, 225). — As kann nicht die Mitursache der B. von schwarzem P sein. E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **9**, (1876) 442; *J. B.* **1876**, 196). — P. Thénard (*Compt. rend.* **95**, (1882) 409; *Ber.* **15**, (1882) 2617) hat zufällig beim Schmelzen einer größeren Menge von P eine Stange erhalten, die beim Erstarren durch die ganze M. plötzlich schwarz wurde, während die anderen Stangen die gewöhnliche Farbe des P zeigten. — Bei der Dest. von P im H-Strom (aus Zn und H_2SO_4 bereitet) sind die ersten übergehenden Tropfen fast immer schwarz gefärbt; die Färbung verschwindet aber bald und tritt bei der Dest. von P im CO_2-Strome überhaupt nicht auf. Maumené (*Compt. rend.* **95**, (1882) 653; *Ber.* **15**, (1882) 2733). — Bei der Einw. von wss. NH_3 auf gewöhnlichen P wird tatsächlich ein schwarzes Pulver erhalten, das an Intensität der Farbe zunimmt, aber an Menge abnimmt, je häufiger es mit dem wss. NH_3 behandelt wird. Dies schwarze Pulver war aber in dem vorliegenden Falle nur As, welches in dem P enthalten war und durch das wss. NH_3 nicht oder nur wenig angegriffen wurde, während die ammoniakalischen Auszüge NH_4-Salze von niederen O-Verbb. des P enthielten. F. A. Flückiger (*Arch. Pharm.* **230**, (1892) 159; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 554; *C.-B.* **1892** I, 921). — Die Existenzberechtigung des schwarzen P als besondere Modifikation des P ist als sehr problematisch zu betrachten, indem die schwarze Farbe wahrscheinlich geringen Verunreinigungen, insbesondere Arsenphosphid, zuzuschreiben ist. J. W. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 403; *C.-B.* **1893** I, 1060). — Die Überführung von gewöhnlichem P in die schwarzen, früher für As gehaltenen Stoffe gelingt leicht, wenn man den P in 25%igem NH_3 intensiv belichtet. R. Schenck (*Ber.* **36**, (1903) 4202; *C.-B.* **1904** I, 247). — S. auch R. Schenck (*Ber.* **36**, (1903) 979; *C.-B.* **1903** I, 1070) und Alfred Stock (*Ber.* **36**, (1903) 1120; *C.-B.* **1903** I, 1072); sowie bei der Einw. von NH_3 auf P.

Wird gewöhnlicher P in eine enganliegende Glasröhre eingeschlossen, deren eine Hälfte mit Stanniol umwickelt ist, und dann dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so wird der eine Teil des P deutlich rot, während der durch das Stanniol geschützte Teil nach längerer Zeit kristallinisch geworden ist. F. Scriba.

β) *Brechungsexponent.* — Der gewöhnliche P ist elektrooptisch stark positiv. J. Kerr (*Phil. Mag.* [5] **13**, (1883) 153 u. 248; *J. B.* **1883**, 196).

Brechungsexponent gegen Luft für fl. P:

t	Hγ	F	C	$\frac{dn}{dt}$ für 10
44°	2.15274	2.11311	2.05010	— 0.00051
55.3°	2.14012	2.09943	2.03754	

B. C. Damien (*Ann. Écol. Norm. sup.* [2] **10**, (1881) 233 u. 265; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 579; *J. B.* **1881**, 111).

Brechungsexponent gegen Luft für festen P:

t	D	Hα	Hγ
29.2°	1.8244	2.09300	2.19885
37.5°	1.8191	2.08873	2.19462

DAMIEN. = 2.14. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 399; *C.-B.* **1893** I, 1060).

Brechungskonstante einer Mischung von P in CS_2:

p	20	16.667	13.043	9.091	4.762
$\frac{n-n_0}{p}$ für D. (t = 20°)	0.002 975	0.002 959	0.002 929	0.002 771	0.002 761

BERGHOFF (*Z. phys. Chem.* **15**, (1894) 431; *C.-B.* **1895** I, 250).

Nach TYNDAL (*Phil. Trans.* **1856** I, 237; *Phil. Mag.* [4] **12**, (1856) 161; *Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 377; *Arch. phys. nat.* **31**, (1856) 46; **32**, (1857) 89; *J. B.* **1856**, 204) zeigt selbst der nichtleitende, diamagnetische P Polarität, wenn auch die Ablenkung sehr klein ist.

Durchlässigkeit des P ($10P:1CS_2$) in 8 mm dicker Schicht für von Kohlenruß bei 100° ausgestrahlte Wärmestrahlen = 52%; für Leuchtgasflammenwärme = 57%. K. SCHULTZ-SELLACK (*Ber. Berl. Akad.* **1869**, 745; *N. Arch. phys. nat.* **37**, (1869) 54; *Phil. Mag.* [4] **39**, (1870) 396; *Pogg.* **139**, (1870) 182; *Ann. Chim. Phys.* [4] **19**, (1870) 475; *J. B.* **1869**, 137).

Refraktionsäquivalent. — Für rotes Licht = 0.019406 (P-Dampf) = 0.075547 (fl. P); reduziertes Refraktionsäquivalent (H = 0.00405) = 4.81 (P-Dampf) bzw. 18.70 (fl. P). A. SCHRAUF (*Anz. Wien. Akad.* **1865**, 69; *Ber. Wien. Akad.* **52** (1865) II, 176; *J. B.* **1865**, 84). — NEWTONsches Refraktionsäquivalent = 0.000626 (P-Dampf); = 0.002437 (fester P). A. SCHRAUF (*Pogg.* **133**, (1868) 479; *J. B.* **1868**, 117). — Refraktionsäquivalent = 18,3. J. H. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* **18**, (1870) 49; *J. B.* **1869**, 173).

Dispersionsäquivalent = 3.0. J. H. GLADSTONE (*Chem. N.* **55**, (1887) 300; *Proc. Roy. Soc.* **42**, (1887) 401; *J. B.* **1887**, 339).

Spez. Brechungsvermögen. — Nach A. HAAGEN (*Pogg.* **131**, (1867) 117; *J. B.* **1867**, 100): 0.4816, nach J. H. GLADSTONE: 0.590.

γ) *Atomistisches Brechungsvermögen.* — Das atomistische Brechungsvermögen des P ändert sich mit den Elementen, mit denen er verbunden ist, wenn der Verb.-Typus derselbe bleibt. Es beträgt im PCl_3 14.89 (n), 8.32 (n^2), im PBr_3 20.01 (n), 9,72 (n^2), im P_2J_4 24.12 (n), 9.92 (n^2), im $POCl_3$ 8.92 (n), 4.97 (n^2) und im $PSCl_3$ 13.95 (n), 7.49 (n^2). Im PH_3 hat man geringere Werte. ZECCHINI (*Atti dei. Linc.* [5] **1**, (1892) II, 433; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 187; *C.-B.* **1893** I, 461; *Gazz. chim. ital.* **23**, (1893) I, 97; *C.-B.* **1893** I, 716). In den die Phenylgruppe enthaltenden Derivaten ist, mit Ausnahme der Phenylphosphinsäure, das atomistische Brechungsvermögen des P sehr hoch, am höchsten im Trimethylphosphin; es beträgt:

		Formel n		Formel n^2	
		$\mu_{H\alpha}$	μ_D	$\mu_{H\alpha}$	μ_D
Phosphenylchlorid	$P(C_6H_5)Cl_2$	16.19	17.47	8.29	8.79
Triphenylphosphin	$P(C_6H_5)_3$	24.34	26.16	11.18	11.79
Triäthylphosphorigsäureester	$P(C_2H_5O)_3$	5.16	5.08	2.90	2.97
Triäthylphosphorsäureester	$PO(C_2H_5O)_3$		7.50		4.17
Äthylphosphinchlorid	$P(C_2H_5O)Cl_2$	14.36	14.10	7.93	8.10
Phenylphosphinsäure	$P(C_6H_5)O(OH)_2$		5.07		2.81

für P_2J_4 ergibt sich 24.12 (Formel n) und 9.92 (Formel n^2). — Die Substitution des Phenyls für Cl bringt eine Steigerung im Brechungsvermögen des P hervor:

	Formel n	Formel n^2
PCl_3	14.89	8.32
$P(C_6H_5)Cl_2$	17.47	8.78

Im Äthylphosphinchlorid ist die atomistische Brechung des P wenig verschieden von der im PCl_3 und für das Äthylphosphinchlorid und für den Strahl D ergibt sich eine geringere atomistische Brechung als für den Strahl Hα; es hängt dies wahrscheinlich damit zusammen, daß es sich um eine Verb. mit kleiner Dispersion handelt, die relativ viel H und Cl enthält, Elemente, die für den Strahl D größere atomistische Konstanten haben als für den Strahl Hα. F. ZECCHINI (*Atti dei Linc.* [5] **2**, (1893) II, 193; *C.-B.* **1894** I, 1). — Atomrefraktion des P in den Chloranhydriden der Alkylphosphorsäuren = 7.51 und 7.92 im Mittel. W. A. KOWALEWSKY (*Z. physik. Chem.* **16**, (1897) 243; *C.-B.* **1897** II, 333).

f) *Thermisches.* α) *Verhalten beim Schmelzen.* 1. *Beim Schmelzen für sich.* — In der Kälte spröde, besitzt der gewöhnliche P bei gewöhnlicher Temp. Wachskonsistenz. Er wird bei 34.33° wieder spröde und leicht zu pulvern. J. DAVY. — Der geschm. P erscheint als wasserhelles Öl. — P zeigt ein sehr rasches Ansteigen der Plastizität nach seinem F. zu. N. SLATOWRATSKI u. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **53**, (1905) 314; *C.-B.* **1905** II, 1406). Härte = 0.5 (C = 10), RYDBERG (*Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 353).

2. *Beim Schmelzen unter Flüssigkeiten.* — Besonders der mit wss. oder alkoh. KOH gekochte P bleibt tagelang fl. und erstarrt erst beim Schütteln. BELLANI (*Giorn. di fisica* **1813**; *N. Quart. J. of sci.* **2**, 469). H. ROSE (*Pogg.* **32**, (1834) 242). — Auch GROTTHUS (*N. Gehl.* **9**,228) erhielt den P beim Erhitzen mit alkoh. KOH als ein Öl, welches beim Erkalten nicht erstarrte, und welches, mit W. erhitzt, PH_3 entwickelte, ohne daß H_3PO_4 im W. nachzuweisen gewesen wäre; er vermutete deshalb, das Öl sei eine H-Verb. des P. — P in CS_2 gelöst hatte unter einer 4 cm hohen Schicht W. neun Monate in einem mit einer Glasplatte bedeckten Gefäße gestanden; der CS_2 war völlig verdunstet, aber der P fl. geblieben. Darauf vier Monate dem Sonnenlichte ausgesetzt, war er noch fl. und nur an der Oberfläche mit einem kristallinischen Pulver bedeckt. Hierauf zum Sieden erhitzt und nochmals vier Wochen dem Sonnenlichte ausgesetzt, blieb er unverändert. Selbst unter W. einer Temp. von —15° ausgesetzt, blieb er unter dem Eise flüssig. KALLHOFERT (*J. prakt. Pharm.* **21**, 254). — Mehrfach destillierter P blieb 36 Tage lang fl., wurde durch Abkühlen auf —5° nicht fest, auch nicht durch Erschütterung, sondern nur durch Einw. von zerstreutem Lichte unter Rotfärbung. SCHRÖTTER. — Unter W. geschm. P bleibt bis 32° fl. und erstarrt nicht durch Berührung mit einem festen Körper von gleicher Temp., auch nicht mit rotem P, sogleich aber durch Berührung mit festem gewöhnlichen P oder durch Reibung fester Körper aneinander innerhalb seiner Masse. GERULZ (*Compt. rend.* **63**, (1866) 217; *J. B.* **1866**, 29). — P bleibt nach dem Kochen mit starker K_2CO_3-Lsg. bei dem Aufbewahren unter dieser fl., scheint sich aber mit der Lsg. langsam umzusetzen. VENABLE u. BELDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 303; *C.-B.* **1898** I, 1094).

β) *Schmelzpunkt.* —

44.5°	J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* **6**, 130).
46.25°	HEINRICH.
44.2°	DESAINS (*Compt. rend.* **23**, (1846) 149; *Ann.* **64**, (1847) 179; *J. B.* **1847/1848**, 84).
44.2°	PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 295; *Pogg.* **70**, (1847) 300 u. 302; *Ann.* **64**, (1847) 179; *J. B.* **1847/1848**, 73).
44.3°	SCHRÖTTERS.
44°	H. KOPP.
44.4° bis 44.5°	PISATI u. DE FRANCHIS.
43°	G. QUINCKE.
44.4°	G. VINCENTINI u. D. OMODEI.
45.3° (für geschm., unterkühlten und rasch zum Erstarren gebrachten P)	VERNON (*Chem. N.* **63**, (1891) 81; *C.-B.* **1891** I, 568).
44.1° (reduziert auf das Luftthermometer)	LEDUC (*Compt. rend.* **113**, (1891) 259; *C.-B.* **1891** II, 523; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 880).
44.2°	HELFF (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 196; *C.-B.* **1893** II, 929).
44.5°	A. HESS.

Druck in Atm.	1	50	100	150	200	250	300
F.	44.10°	45.50°	47.00°	48.45°	49.85°	51.33°	52.80°

G. A. HULETT (*Z. physik. Chem.* **28**, (1899) 666; *C.-B.* **1899** I. 1146).

Druck in kg	1	232	578	956	1431	1872
F.	43.90°	50.01°	59.85°	70.18	81.79	92.01

TAMMANN (*Wied. Ann.* [3] **66**, (1898) 492).

Eine Vorstellung von der D. und dem niedrigen F. des P gewinnt man, wenn man über konz. H_2SO_4 vorsichtig W. schichtet und dann ein Stückchen von gewöhnlichem P hineinwirft; es sinkt bis zur Trennungsschicht der beiden Fll. und schmilzt daselbst zu einem wohlausgebildeten Tropfen. F. SCRIBA (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **18**, (1905) 226; *C.-B.* **1905** II, 808).

γ) *Erstarrungspunkt.* — Der geschm. P bleibt in der Ruhe oft weit unter seinem F. fl. (vgl. S. 20), oft selbst noch bei +4°, worauf die Berührung mit einem festen Körper, besonders mit P selbst, die Erstarrung bewirkt. BELLANI. H. ROSE. — Er kühlt sich nach dem Schmelzen auf 37.5° ab, bis er in der Ruhe erstarrt, wobei seine Temp. wieder auf 45° steigt. PELLETIER. — Er erstarrt bei 40°, wobei sich seine Temp. wieder auf 46.25° erhöht. HEINRICH. — Um kleine Mengen von fl. P rasch zum Erstarren zu bringen, bläst man etwas Ae. darüber ab, da P die Eigenschaft des Überschmelzens in hohem Grade besitzt; man kann den Übergang von fl. in festen P nicht beobachten, da P vollkommen durchsichtig erstarrt. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 216; *C.-B.* **1893** II, 993).

Geschwindigkeit der Erstarrung (G) bei t°:

G. (in mm pro sec.)	1.16	2.63	8.78	24.1	56.9	88.3	159.7	243.1
t	43.8°	43.55°	42.9°	42.1°	41.4°	40.6°	39°	38.0°

G.	289.85	353.35	538.9	628.9	675.7	800.0	952.4	1030.9
t.	37.3°	36.0°	34.2°	33.0°	31.2°	29.0°	27.4°	24.9°

Bei jedem Versuche war der P bei 44.2° geschm.; während also G 10° unterhalb seines F. 538 mm pro sec. betrug, betrug sie 1 m bei 19.3° unterhalb desselben. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **95**, (1882) 1278; *J. B.* **1882**, 104).

δ) *Siedepunkt, Farbe des Dampfes.* —

290°	PELLETIER (*Ann. chim.* **4**, (1790) 3).
288°	DALTON.
260°	MITSCHERLICH.
250°	HEINRICH.
278.3° (unter 762 mm Druck)	PISATI u. DE FRANCHIS.

bei mm	120	173	204	266	339	359	393	514
Kp.	165°	170°	180°	200°	209°	218°	226°	230°

SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **1**, (1848) 130; *Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 406; *Compt. rend.* **27**, (1848) 427; *Ann.* **68**, (1848) 247; *J. B.* **1847/1848**, 337).

P sublimiert schon bei 40° langsam BLONDLOT (*Compt. rend.* **63**, (1866) 397; *J. B.* **1866**, 113) und verwandelt sich in einen farblosen Dampf beim Erhitzen. PELLETIER. — Der P verdampft schon weit unter seinem Kp., nicht bloß beim Kochen mit W., so daß die erzeugten W.-Dämpfe leuchten, sondern schon bei gewöhnlicher Temp. in kleiner Menge im luftleeren und im lufterfüllten Raume. — Vgl. auch Verhalten der Lsgg. S. 23.

ε) *Entflammungspunkt.* — Die Entzündungstemp. des gewöhnlichen P in O_3-haltiger Luft liegt um 4° höher als in reiner Luft; sie ist höher in trockner als in feuchter Luft und um so höher, je feuchter diese ist. Der P entzündet sich in der bei 30° mit W.-Dampf gesättigten Luft bei 30.1°, in der bei 17° gesättigten bei 38.1°; in der mit A.-Dampf gesättigten bei 47°; in der Ae. enthaltenden bei 82°; in der CS_2 enthaltenden bei 87°; in Luft, welche bei 18° mit Terpentinöldämpfen gesättigt war, konnte der P bis 205° ruhig erhitzt werden, ohne sich zu entzünden; beim Rütteln des geschm. P fand jedoch schon bei 45° Entzündung statt. F. MOLNÁR (*Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 681; *J. B.* **1886**, 342). C. VON THAN u. MOLNÁR (*Math.-naturw. Bericht aus Ungarn,* Bd. I u. II; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 170). — In mit W. gesättigter Luft, reinem O und durch CO_2 verd. Luft entzündet sich der P bei 45°. Hieraus geht hervor, daß die Entflammungstemp. nicht mit der Konz. des O wechselt. EYDMANN JR. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* **19**, (1901) 401; *C.-B.* **1901** I, 773). — Die Entzündung des P unter einer Glocke erfolgt in 20 Sekunden bei Berührung mit einem Streifen von Al, den man dadurch amalgamiert hat, daß man ihn zuerst in mäßig starke KOH bis zu lebhafter H-Entw. und darauf 1/2 Minute lang in eine Lsg. von 4/5 Brennspiritus und 1/5 konz. $HgCl_2$-Lsg. taucht. H. REBENSTORFF (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **19**, (1906) 30; *C.-B.* **1906** Ia, 634).

ζ) *Spez. Wärme.* — Zwischen 13° und 36°: 0.202, KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/1865) 290; *J. B.* **1864**, 49); zwischen 7° und 13°: 0.1895; zwischen —21° und +70°: 0.1788; zwischen —78° und +10°: 0.1740, REGNAULT; 0.212, PERSON (*Compt. rend.* **23**. (1846) 162 u. 336; *J. B.* **1847/1848**, 73), zwischen —21° und 7°: 0.1788; des flüssigen: 0.2045, PERSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 1847) 295; *Pogg.* **74**, (1848) 409 und 509; *J. B.* **1847/1848**, 79); 0.2, DESAINS (*Compt. rend.* **23**. (1846) 149; *Instit.* **1846**, 247; *Arch. phys.*

nat. **2**, 409; *Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 432; *Pogg.* **70**, (1847) 315); 0.202 zwischen 13° und 36°, A. WIGAND.

Verhältnis der beiden spez. Wärmen des überhitzten P-Dampfes bei 300°: 1.15 bis 1.22, im Mittel 1.175. G. DE LUCCHI (*Wied. Ann. Beibl.* **6**, (1882) 221; *J. B.* **1882**, 112).

Spez. Wärme der Lsg. von P in CS_2.

$P + nCS_2$

n	c	p	C	C — 18.1 n
1/4	0.219	50	10.9	6.4
1/2	0.222	69	15.3	6.3
1	0.225	107	24.2	6.1
2	0.229	183	41.9	5.7
4	0.2295	335	76.9	4.5

MARIGNAC (*N. Arch. phys. nat.* **39**, (1870) 217; *J. B.* **1870**, 107).

η) *Atomwärme.* — Zwischen 13° und 36°: 6.26, KOPP; zwischen 7° und 13°: 5.87; zwischen —21° und +70°: 5.54, zwischen —78° und +10°: 5.39. REGNAULT; 5.08 für festen P, 6.086 für gasförmigen. G. SCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* **52**, (1865) II, 417; *J. B.* **1865**, 24).

ϑ) *Schmelzwärme.* — 4.71, 5.0, 5.2 (bei 44.2°) für 1 kg; 0.16 für 1 g-Atom, PERSON (*Compt. rend.* **23**, (1846) 162; *J. B.* **1847/1848**, 32; *Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 295; *Pogg.* **70**, (1847) 300 u. 388; **74**, (1848) 525; *J. B.* **1847/1848**, 79); 5.4 bis 5.06 für 1 kg, DESAINS (*Compt. rend.* **23**, (1846) 149; *J. B.* **1847/1848**, 85); 5.034, C. A. SEYLER (*Chem. N.* **49**, (1884) 31; *J. B.* **1884**, 46).

Für 1 kg bei	27.35	29.73	40.05
	4.74	4.74	4.97
Für 1 g-Atom bei	27.35	29.73	40.05
	0.15	0.15	0.15

PETTERSSON (*Oefvers af k. Vetensk. Akad. Förh.* **35**, (1878) Nr. **2**, 57, Nr. **9**, 20 und 21; *J. prakt. Chem.* [2] **24**, (1881) 129).

ι) *Verdampfungswärme.* — Bei 287° für 1 kg: 130.4 Cal.; für 1 g-Atom: 4.0. DE FORCRAND (*Compt. rend.* **133**, (1901) 513; *C.-B.* **1901** II, 965). — Für den gewöhnlichen P findet man aus der Änderung des Dampfdruckes mit der Temp. 3,89 Cal. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 677; *C.-B.* **1903** I, 949).

ϰ) *Verbrennungswärme.* — Von 1 g mit O: 5747 Einheiten, von 1 g O mit P: 4509 Einheiten, von 1 l O mit P: 6479 Einheiten. ANDREWS (*Phil. Mag.* [3] **32**, (1848) 321 u. 426; *Pogg.* **75**, (1848) 27 u. 244; *J. B.* **1847/1848**, 49). 369 Cal. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 550; *C.-B.* **1903** I, 808). — P_2 (weiß) + 5O = P_2O_5 + 369.4 Cal. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 677; *C.-B.* **1903** I, 950).

λ) *Oxydationswärme.* — Nach FAVRE u. SILBERMANN (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 412; *Ann.* **88**, (1853) 170; *J. B.* **1853**, 24) 209476 Einheiten. — S. auch PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 619; *C.-B.* **1892** I, 265).

g) *Elektrisches und magnetisches Verhalten.* — Fester und fl. P leitet die Elektrizität nicht, FARADAY; im geschm. Zustande leitet er den Strom einer 60paarigen Batterie von 5 Zoll. KNOX (*Phil. Mag.* **16**, 188). — Geschm. P gab beim Durchgang der Elektrizität aus Pt-Spitzen PH_3 (in mehreren Versuchen über 1 Kubikzoll); dagegen wurde kein PH_3 erhalten, wenn sich der P unter dem Rezipienten der Luftpumpe in einer Metallschale befand, in welche die elektrischen Funken aus einer genäherten Metallspitze überschlugen oder wenn der P in einer Atmosphäre von N durch eine Glaslinse erhitzt wurde; in diesen beiden Fällen überzog sich die Wandung des Rezipienten mit einem Anflug von rotem Phosphor. W. R. GROVE (*Chem. Soc. Quart. J.* [2] **1**, (1863) 263; *Chem N.* **9**, (1864), 149; *C.-B.* **1864**, 209; *Dingl.* **172**, (1864) 130; *J. B.* **1863**, 57). Die Lsg. von gewöhnlichem P in PCl_3 leitet den elektrischen Strom nicht. P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 211; *C.-B.* **1900** II, 1053).

Stellung in der elektrischen Spannungsreihe: zwischen Fl und C. — Die sog. Affinitätszahl, welche durch die Kubikwurzel aus den spez. Vol. angedeutet ist, oder die Stelle, welche die Körper in der elektrochemischen Reihe einnehmen, ist beim P: 1.208. AVOGADRO (*Abhandl. der Turiner Akad.* [2] **12**, (1851); *Arch. phys. nat.* **17**, (1851) 314; *J. B.* **1851**, 22). Elektrisches Leitungsvermögen (für Ag bei 0°: 100): 0.00000123 bei 20.0°. A. MATTHIESEN (*Pogg.* **103**, (1858) 438; *C.-B.* **1858**, 411; *J. B.* **1858**, 109) des festen P bei 11°: 0.957 × 10^{-11}, bei 42°:

0.641×10^{-10}; des flüssigen P bei 25°: 0.435×10^{-6}, bei 100°: 0.289 $\times 10^{-5}$. FOUSSEREAU (*Compt. rend.* **97**, (1883) 996; *Ann. Chim. Phys.* [6] **5**, (1885) 317).

DE. — für fl. P: 3.85 (bei 45°) für festen P: 4.1 (bei 20°) H. SCHLUNDT (*J. Phys. Chem.* **8**, (1904) 122; *C.-B.* **1904** I, 1390).

P-Dampf übt eine entladende Wirkung auf einen heißen, positiv geladenen Pt-Draht in hohem Maße aus; wahrscheinlich wird der P-Dampf an der Oberfläche des Pt-Drahtes absorbiert. Die Ionisation bei der Oxydation des P kann nicht die Ursache der Entladung sein, weil in diesem Falle positive und negative Elektrizität in gleicher Weise entladen werden müßten. O. W. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 407; *C.-B.* **1905** I, 1308). Schlägt man ein Stück P mit einem Hammer, so bildet sich eine teigige Platte, der sich über 50 kleinere und größere Funkenbüschel entlocken ließen. O. OHMANN (*Ber.* **39**, (1906) 870; *C.-B.* **1906** Ib, 1320).

P ist diamagnetisch, FARADAY (*Phil. Trans.* **1846**, 41; *Pogg.* **70**, (1847) 24; *J. B.* **1847/1848**, 248); ZANTEDESCHI (*Giornale Fisico-Chimico italiano del* **1852**; *J. B.* **1852**, 229); FEILITZSCH (*Pogg.* **87**, (1852) 206 u. 427; *Ann.* **84**, (1852) 196; *J. B.* **1852**, 254). Diamagnetische Abstoßung: 172 (für gleiches Vol. W. = 100), 100 (für gleiches Gew. W. = 100). PLÜCKER (*Pogg.* **74**, (1848) 321, 343, 353 u. 356; **75**, (1848) 177; *Arch. phys. nat.* **9**, (1848) 308; *J. B.* **1847/1848**, 255). Diamagnetische Kraft des P: 16.39 (die des W. im gleichen Vol.: 10). E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 283; *Ann.* **76**, (1850) 199; *J. B.* **1850**, 217). — Größe der induzierenden Kraft:

0	1	2	2.9	3.45	4	8
13.1	16.5	21.6	25.1	26.9	28.2	39.5

(Magnetismus des Fe = 100000). PLÜCKER (*Pogg.* **91**, (1854) 1; *J. B.* **1854**, 217). —

h) *Löslichkeit; Verhalten der Lsgg.* — In sehr kleiner Menge l. in Wasser. BERZELIUS.

Um größere Mengen von P in W. zu lösen, löst man gewöhnlichen P in CS_2, fügt etwas A. und Ae. hinzu und gießt das Ganze in viel W. So werden 0.1 g P in 500 ccm W. gelöst. — Eine rein wss. Lsg. erhält man aber, wenn man 0.1 g P in etwas CS_2 löst, mit Ae. und h. A. vermischt und diese Lsg. in 500 ccm kochendes, von Luft befreites W. gießt und unter Umrühren nochmals aufkocht, wodurch A., Ae. und CS_2 verflüchtigt werden. BOKORNY (*Chem. Ztg.* **1896**, 1022; *C.-B.* **1897** I, 395). — Unter W. dem Lichte ausgesetzt, schwächer und langsamer auch im Dunkeln, erteilt P dem W. eigentümlichen Geruch und die Eigenschaft, $HgNO_3$- und Ag-Lsgg. dunkel zu fällen. PHILIPPS (*Ann. Phil.* **21**, 470). — Das W. erhält vom P Geschmack, giftige Wirkung und die Eigenschaft, beim Vermischen mit h. W. zu leuchten. MURRAY (*Ann. Phil.* **16**, 230). Das W. leuchtet beim Schütteln, oft auch ohne dieses, BERZELIUS (*Lehrb.* **1**, 222), beim Einleiten von Luft, auch nach dem Filtrieren, W. MÜLLER (*Ber.* **3**, (1870) 84; *J. B.* **1870**, 280), verliert aber beim Aufbewahren an der Luft die Leuchtkraft und die Fähigkeit, Hg- und Ag-Salzlsgg. zu fällen. — 100 g mit P gesättigtes W. enthalten 0.0003 g Phosphor. C. STICH (*Pharm. Ztg.* **48**, (1903) 343; *C.-B.* **1903** I, 1291).

L. in fl. Ammoniak. G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **20**, (1872) 411; *J. B.* **1872**, 190; *Ber.* **5**, (1872) 939).

Löst sich in verdichtetem SO_2 ohne Veränderung auf. F. SESTINI (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, (1868) 226; *Z. Chem.* **1868**, 718; *C.-B.* **1869**, 143; *J. B.* **1868**, 152).

L. in PCl_3. P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 211; *C.-B.* **1900** II, 1053). — Löst sich in PBr_3 und scheidet sich auf Zusatz von W. wieder ab. LÖWIG (*Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg.* **1829**). — Löst sich, besonders beim Erwärmen, in $PSCl_3$ und scheidet sich beim Abkühlen wieder aus. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **42**, (1829) 25; *Schw.* **57**, (1829) 366; *Pogg.* **17**, (1829) 161). — Löst sich reichlich in PS_2Cl_5. GLADSTONE (*Chem. Soc. Quart. J. B.* (1851) 5; *Ann.* **74**, (1850) 88; *J. B.* **1850**, 276; *Pharm. C.-B.* **1850**, 707).

Merklich l. in Isobutylalkohol. THE SVEDBERG. — L. zu etwa 1 % in Essigsäure. VULPIUS (*Arch. Pharm.* [3] **13**, (1878) 38 u. 229; *J. B.* **1878**,

223). — Konz. Essigsäure von 9° bis 10° Bé. löst beim Kochen ziemlich viel P, von welchem auch das Destillat etwas gelöst enthält. Die Lsg. setzt beim Abkühlen einen Teil des P ab, trübt sich stark mit W., riecht nach P und Essigsäure und raucht an der Luft. BOUDET (*J. Pharm.* **1**, 169). — Die mit P gesättigte offizinelle Essigsäure enthält in 100 g 0.105 g Phosphor. C. STICH.

Bei der Löslichkeit von P in A. kommt es sehr darauf an, ob die Luft Zutritt hat, oder nicht; etwa 1 Gran P hält sich in absol. A. gelöst, zur Lsg. ist aber bei Abschluß von Luft 12mal soviel Zeit nötig als bei Ggw. von Luft. In beiden Fällen reagiert die Lsg. sauer; sie enthält im ersten Falle $^1/_{10}$, im zweiten $^1/_4$ des P in Form seiner Oxyde. SCHACHT (*Pharm. J.* [3] **11**, (1880) 464; *J. B.* **1880**, 270).

100 g des mit P gesättigten Lösungsmittels enthalten bei Mandelöl 1.25 g, bei Ölsäure 1.06 g, bei Paraffin 1.45 g. C. STICH.

100 g Ae. lösen bei:	0°	18°	35°
g P:	0.4325	1.005	1.9984

A. C. CHRISTOMANOS (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 132; *C.-B.* **1905** II, 15).

Die Lsg. von P in Ae. ist erst farblos, trübt sich bald und wird nach einiger Zeit hellgelb und scheidet beim Sinken der Temp. und beim Belichten hellgelb bis dunkelorangegelb gefärbten P als subtilen, pulverigen Anflug aus; in schwarzen Flaschen ist die Lsg. haltbar. D.[19] der gesättigten Lsg.: 0.7283. Auf Fließpapier verdunstet das Lösungsmittel rasch, am Rande zeigt sich ein mattgrünlichgelber Lichtschein, der sich rasch fortpflanzt und mit dem Verschwinden des weißen Rauches erlischt; das Papier wird meist nicht angegriffen. Daneben tritt Geruch nach O_3 und Rk. des O_3 mit KJ-Stärkepapier ein. Ein mit der ätherischen Lsg. befeuchtetes Papier entlädt ein positiv oder negativ geladenes Elektroskop. A. C. CHRISTOMANOS.

100 g C_6H_6 lösen bei:	0°	18°	35°	81°
g P:	1.513	3.1	5.17	10.027

A. C. CHRISTOMANOS.

Die Lsg. von P in C_6H_6 ist farblos, bleibt klar und färbt sich erst nach längerer Zeit blaßgelb; beim Sinken der Temp. oder bei Belichtung scheidet sie hellgelb bis dunkelorangegelb gefärbten P als subtilen, pulverigen Anflug aus; in schwarzen Flaschen ist die Lsg. haltbarer. — D.[19] der gesättigten Lsg. 0.8912. A. C. CHRISTOMANOS. Im Vakuum verflüchtigt sich der gewöhnliche P aus seiner Lsg. in C_6H_6 mit diesem unter Hinterlassung einer zähen gelbgefärbten, unangenehm riechenden, wachsartigen M., welche sich nach dem Impfen mit rotem P unter der Einw. des Lichtes allmählich in roten P umwandelt. A. SIEMENS (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **24**, (1906) 264; *C.-B.* **1906** II, 1085). — L. in fl. Cyan. G. GORE (*Ber.* **4**, (1871) 289; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, (1871) 149; *J. B.* **1871**, 357). — CS_2 löst das achtfache, TROMMSDORFF (*A. Tr.* **17** I, 35), das 17- bis 18fache, A. VOGEL (*N. Repert.* **17**, (1868) 449; *Z. Chem.* **1868**, 669; *J. B.* **1868**, 149), das 20fache, BÖTTGER (*Schw.* **68**, (1833) 138; *J. prakt. Chem.* **12**, (1837) 360) seines Gew. an gewöhnlichem P auf, ohne fest zu werden. — Derartige Lsgg. entzünden sich bei um so niedrigerer Temp., je mehr P sie enthalten, BÖTTGER, bei 27° und auf Zusatz von J oder Cl, welche sich dabei mit dem P unter Wärmeentw. verbinden, augenblicklich. BREWSTER (*Schw.* **33**, (1821) 121). — Ein mit einer solchen Lsg. getränktes Papier entzündet sich nach einigen Minuten von selbst, LAMPADIUS (*A. Gehl.* **2**, 195), und beim Eintauchen in HNO_3, BREWSTER (*Edinb. Phil. J.* **5**, 222). — Die Lsg. von 6 T. P in 1 T. CS_2 gibt bei —2,5° Kristalle, TROMMSDORFF, und auf Zusatz von A. wird der P niedergeschlagen. BERZELIUS (*Pogg.* **6**, (1826) 444). Die mit $KClO_3$ gemengte Lsg. verpufft heftig beim Reiben und entzündet sich bei der Berührung mit konz. H_2SO_4. BREWSTER (*Edinb. phil. J.* **5**, 222). — Mit 21 T. P gerinnt 1 T. CS_2 zu einer Gänsefett-ähnlichen M., welche sich selten auf Glas oder Metall, aber in einigen Sekunden auf Papier entzündet. BÖTTGER. Stellt man ein walzenförmiges Stückchen von gewöhnlichem P aufrecht in CS_2, so nimmt es kegelförmige Gestalt an, weil die gesättigten Lsgg. zu Boden sinken. F. SCRIBA.

II. Roter Phosphor. a) *Hellroter.* 1. *Allgemeines.* — Der hellrote P ist amorph; die einzelnen Partikelchen lassen das Licht mit schön orangeroter bis gelbroter Farbe durch; sie erweisen sich als vollkommen isotrop; der Bruch ist deutlich muschelig. Muthmann (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 304; *C.-B.* **1893** II, 413). — Das hellrote Prod. macht, obwohl es isotrop ist, nicht den Eindruck einer amorphen Substanz, da es an den dünnsten Stellen körnige Struktur besitzt. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 227; *C.-B.* **1893** II, 993). — Da der hellrote P mit PCl_3, P_2J_4, P_4S_6 usw. feste Lsgg. bildet, kann er nur amorph sein. Schenck (*Ber.* **36**, (1903) 980). — Er ist eine Art kolloidaler Lsg. J. Böeseken.

2. *Farbe.* — Orangerot gefärbt. Muthmann. — Das durch energisches Kochen einer Lsg. von gewöhnlichem P in PBr_3 gewonnene Produkt ist zinnoberrot gefärbt, ähnlich dem durch Licht aus CS_2-Lsgg. abgeschiedenen. Schenck (*Ber.* **35**, (1902) 351). — Scharlachrot oder orangerot gefärbt. J. Böeseken.

3. *Absorptionsvermögen.* — Besitzt ein großes Absorptionsvermögen; hält z. B. außerordentlich hartnäckig Jod und Schwefel zurück und absorbiert aus Lsgg. von Anilinrot den Farbstoff. F. Sestini (*Gazz. chim. ital.* **1**, (1871) 323; *Ber.* **4**, (1871) 756; *J. B.* **1871**, 201). — Hält die Elemente des W. sehr hartnäckig fest; er entsteht vermutlich aus dem violetten P in der Hauptsache durch Aufnahme von W. und ist die Ursache des Feuchtwerdens des Handelsphosphors und damit einer sekundären Zers., bei welcher hygroskopische Stoffe entstehen. J. Böeseken. — S. auch 1).

4. *Löslichkeit.* — Etwas l. in PBr_3. — 100 g PBr_3 lösen bei 172°: 0.2601 g, bei 184°: 0.3634 g. — Die Lösungsgeschwindigkeit wird durch längeres Erhitzen auf höhere Tempp. wesentlich herabgemindert. Schenck (*Ber.* **36**, (1903) 981).

100 g PBr_3 enthalten

bei	172°		185°	198°	218°	
Anfangskonzentration	0.409	0.555	0.476	0.592	0.476	0.463
Endkonzentration	0.383	0.374	0.397	0.416	0.592	0.454
Versuchsdauer in Stunden	42	34	24	18	17	23

Buck (*Dissertation*, Marburg, **1904**, 28).

5. *Verhalten beim Erhitzen.* — Beim Erwärmen im CO_2-Strome wird die Sbst. dunkler rot, nach längerer Einw. einer Temp. von ungefähr 300° (sd. Diphenylamin) nähert sich die Färbung stark der des Handelsprod. Hand in Hand mit dieser Dunklerfärbung geht eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit. Bei stärkerem Erhitzen beobachtet man eine Schwarzfärbung des Präparats, die aber beim Abkühlen wieder rückgängig wird. Schenck (*Ber.* **36**, (1903) 981).

b) *Dunkelroter.* 1. *Allgemeines, Farbe.* — Roter P ist geruch- und geschmacklos. Leuchtet nicht bei gewöhnlicher Temp., schwach beim Erhitzen nahe seiner Verbrennungstemp. Härte: 3.5; härter als Kalkspat. Schrötter. — Vollkommen glanzlos, amorph, Schrötter, nicht amorph, sondern kristallinisch und sogar stark doppelbrechend. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 399; *C.-B.* **1893** I, 1060). Muthmann. Ist auch manchmal amorph, Muthmann; höchstens sind Spuren von amorpher Sbst. im käuflichen Prod. vorhanden. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 213; *C.-B.* **1893** II, 993). — Der durch schwaches Erwärmen von gewöhnlichem P erhaltene ist nicht amorph, sondern kristallinisch; auch der durch Belichtung gewonnene ist höchstwahrscheinlich nicht amorph. A. Pedler (*Chem. N.* **61**, (1890) 214; *C.-B.* **1890** I, 958). Nach längerem Erhitzen auf 260° zeigt das Prod. unvollkommenen Metallglanz und muscheligen Bruch, aber keine Spur von Kristallisation. Schrötter. — Scharlach- bis dunkelkarmoisinrot, nach langem Erhitzen auf fast 260° rötlichbraune, spröde auf dem Bruche eisenschwarze M., Schrötter; schokoladenfarbig, graphitähnlich,

undurchsichtig. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 212; *C.-B.* **1893** II, 993); nach dem Erhitzen bis auf eine der Erweichung von schwer schmelzbarem Glase sehr naheliegende Temp. erscheint er im kompakten Zustande violettschwarz, mit muscheligem Bruche und durchscheinenden Rändern; in den Höhlungen der M. befinden sich Kristalle. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1175; *J. B.* **1873**, 50). — Nach 8) erhalten von schön zinnoberroter Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird. F. ISAMBERT. — Violett gefärbt. J. BÖESEKEN. — Die D. und Verbrennungswärme ändert sich kontinuierlich mit der Temp. der Bereitung und erst der bei 580° in rubinroten Kristallen erhaltene P besitzt die Eigenschaften einer bestimmten chemischen Spezies. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 748; *C.-B.* **1874**, 290; *J. B.* **1874**, 114). — Roter P, durch andauerndes Kochen mit CS_2 vom gewöhnlichen P befreit, liefert beim Erhitzen im Vakuum von 14 bis 16 mm bei 100° im Verlaufe von 48 Stunden in der Vorlage mkr. kleine, glänzende Kristalle, die u. Mk. rein karminrot und durchsichtig erscheinen, aber nicht gut ausgebildet sind. ARCTOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 225; *Ber.* **29**, (1896) Ref. 635; *C.-B.* **1896** II, 232). Gibt, auf Papier gerieben, einen mattbraunroten, nach längerem Erhitzen auf 260° einen roten Strich von der Farbe des pulverförmigen, roten Phosphors. SCHRÖTTER.

Der rote P wird durch Erschütterung und Verreibung nicht etwa in gewöhnlichen P umgewandelt, sondern nur in einen feineren Verteilungszustand übergeführt. Dieser fein verteilte rote P ist löslicher und reaktionsfähiger als der ursprüngliche. Daß der rote P beim Schütteln nur in fein verteilten roten, nicht in gewöhnlichen P übergeht, ergibt sich daraus, daß die Erzeugung des leichtlöslichen Anteiles nicht durch die Schwere der Verreibungskörper (große Thonkugeln), wohl aber durch ihre Scharfkantigkeit (Granaten) begünstigt wird, daß ferner auch der Farbenton heller wird und sich dem des hellroten P nähert, der seinerseits auch nur einen roten P von sehr feiner Verteilung darstellt. Außerdem scheidet sich der aus dem geschüttelten, roten P in Lsg. gegangene Anteil bei anhaltender Berührung mit grobem roten P zum Teil wieder aus, was bei Lsgg. von gewöhnlichem P nicht der Fall ist. Das Potential des roten P in Aceton wird durch die Reibung zwar erhöht, erreicht aber bei weitem nicht das Potential des gewöhnlichen; endlich unterscheiden sich auch die Lssg. von gewöhnlichem und fein verteiltem roten P durch ihr Verhalten gegen HNO_3 und im Vakuum. A. SIEMENS (*Arb. Kais. Ges.-Amt.* **24**, (1906) 264; *C.-B.* **1906** IIa, 1084). — Roter P gibt beim Schlagen mit dem Hammer vereinzelte, kurze Lichtgarben. O. OHMANN.

P-Gehalt verschiedener durch Belichten von Lsgg. von P in CS_2 erhaltener Proben, s. MICHAELIS u. v. AREND (*Ann.* **314**, (1901) 270).

PUTTFARCKEN (*Arch. Pharm.* [2] **75**, (1853) 136; *Pharm. C.-B.* **1853**, 691; *J. B.* **1853**, 321) schloß aus Versuchen mit käuflichem, anscheinend unreinem roten P, derselbe sei ein niedriges Oxyd des P. — Der rote Handelsphosphor ist ein Gemenge von viel violettem und wenig kolloidalem Phosphor. J. BÖESEKEN.

2. *Spez. Gew.* — Die D. ändert sich kontinuierlich mit der Temp. der Darst. L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 748; *C.-B.* **1874**, 290; *J. B.* **1874**, 114).

D.	t°.	Bemerkungen.	Beobachter.
1.964	10°	Pulver	SCHRÖTTER.
2.089	17°	zusammenhängende, noch etwas gewöhnlichen P enthaltende Stücke	
2.106	17°	reinere zusammenhängende Stücke	
2.16	—	Pulver	HITTORF.
2.19	11°	Durch Erhitzen auf 447°	TROOST u.
2.34	0°	„ „ „ 580°	HAUTEFEUILLE.
2.148	0°	„ „ „ 265°	
2.19	0°	„ „ „ 360°	
2.293	0°	„ „ „ 500°	
2.296			A. WIGAND.
2.31 bis 2.34			J. BÖESEKEN.

3. *Thermisches.* — a) *Verhalten beim Erhitzen.* — Wird beim Erwärmen vorübergehend dunkelviolett, SCHRÖTTER, ist bei Rotglut nicht schmelzbar, auch nicht unter starkem Druck; erhitzt man ihn in einem zugeschm., luftleeren Glasrohre zum Glühen, so schmilzt der nicht verdampfende Teil nicht, sondern sintert nur zusammen. HITTORF. (Vgl. auch: Umwandlung in gewöhnlichen P. S. 28.) — Bei längerem Erhitzen im Hg-Dampfe erleidet roter P keine Veränderung; erst bei höherer Temp. entwickeln sich entzündliche Dämpfe, ohne daß jedoch die zurückbleibende M. eine Veränderung erleidet. Ebenso verhält er sich in Vakuumröhren. PEDLER. — Nach 48stündigem Erhitzen auf 100° im Vakuum von 14 bis 16 mm waren in der gekühlten Vorlage mikroskopische Kriställchen von rotem glänzenden P abgeschieden. ARCTOWSKI (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 225; *Ber.* **29**, (1896) Ref. 635; *C.-B.* **1896** II, 232).

b) *Schmelzpunkt.* — Schmizt unter Druck beim F. des KJ (630°) und bildet dabei gewöhnlichen Phosphor. CHAPMANN (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 102; *C.-B.* **1899** I, 1179).

c) *Bildungswärme.* — Bei der B. aus gewöhnlichem P für 1 Äquiv. 28246 Einheiten. FAVRE (*J. Pharm. Chim.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 342; *Ann.* **88**, (1853), 170; *J. B.* **1853**, 29).

d) *Atomwärme.* — Zwischen 15° und 98°: 5.26. REGNAULT.

e) *Spez. Wärme.* — Zwischen 15° und 98°: 0.1705, bzw. 0 16981. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 129; *Ann.* **88**, (1853) 186; *Pogg.* **89**, (1853) 495; *J. B.* **1853**, 77). — Zwischen 0° und 51°: 0.1829. A. WIGAND.

f) *Verbrennungs- und Oxydationswärme.* 181230 Cal. FAVRE u. SILBERMANN (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 412; *Ann.* **88**, (1853) 170; *J. B.* **1853**, 24). Die Verbrennungswärme ändert sich kontinuierlich mit der Temp. der Darst. und erst der bei 580° in rubinroten Kristallen erhaltene P liefert pro g bei der Verbrennung 5272 Kal.; der durch 650stündiges Erhitzen im Ölbade bei 265° erhaltene liefert pro g 5592 Kal., der käufliche liefert 5852 Kal., das bei 360° gebildete Prod. 5570 Kal. TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **78**, (1874) 748; *C.-B.* **1874**, 290; *J. B.* **1874**, 114). — P_2 (rot) + 5O = P_2O_5 + 365.7 Kal. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 677; *C.-B.* **1903** I, 950).

g) *Verdampfungswärme.* — Für den roten P findet man aus der Änderung des Dampfdruckes mit der Temp. 7.60 Kal. GIRAN (*Compt. rend.* **136** (1903) 677; *C.-B.* **1903** I, 949).

4. *Lichtbrechungsvermögen.* — Der im auffallenden Lichte schokoladenfarbige P besitzt außer seiner sehr geringen Durchsichtigkeit noch ein großes Lichtbrechungsvermögen, so daß die kleinsten und dünnsten Teilchen, die überhaupt Licht durchlassen, wegen der Totalreflexion fast ganz undurchsichtig sind, wenn man das Pulver im trocknen Zustande betrachtet. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 399; *C.-B.* **1893** I, 1060).

Brechungsexponent. n^0 = 1.001364. LE ROUX.

5. *Elektrisches Leitungsvermögen.* — Dasselbe ist gegen das des gewöhnlichen P groß, gegen das der Metalle gering, HITTORF; es ist (Ag bei 0°: 100 gesetzt) bei 20°: 0.00000123. MATTHIESEN (*Pogg.* **103**, (1858) 428; *J. B.* **1858**, 108). —

6. *Löslichkeit.* — Roter P ist ohne Änderung seines Zustandes nicht l. in Lösungsmitteln; er ist unl. in CS_2, A., Ae., Steinöl und PCl_3; unter Umwandlung in gewöhnlichen P löst er sich wenig in sd. Terpentinöl und andern Fll. von hohem Kp. SCHRÖTTER. — Löst sich in PBr_3. BUCK. — Von einem aus hellrotem P durch Erhitzen dargestellten Präparate mit 92.4% P lösten sich in 10 Stunden 0.106 g, in 18 Stunden 0.121 g, in 20 Stunden 0.134 g, in 42 Stunden 0.178 g, von einem sehr fein zerriebenen Handelsprod. mit 98.0% P lösten sich in 10 Stunden 0.092 g, in 20 Stunden 0.116 g, von einem gewöhnlichen Handelsprod. mit 98.0% P lösten sich 0.056 g und in 42 Stunden 0.108 g. BUCK. — Merklich l. in Isobutylalkohol. THE SVEDBERG. — Roter P verhält sich beim Verdampfen seiner Lsg. in C_6H_6 ganz verschieden von dem gewöhnlichen Phosphor. A. SIEMENS.

c) *Metallischer Phosphor.* 1. *Allgemeines*, *Farbe*, *Kristallform.* — Der bei der Darst.-Weise 2) an der Oberfläche des Pb ausgeschiedene P bildet schöne, stark metallglänzende, schwarze Kristallblätter, die oft mehrere cm lang und dann wie Tulpenblätter gebogen, häufig quergestreift sind und aus aneinandergelagerten, schmalen prismatischen Kristallen bestehen; diese sind immer sehr dünn; die dünneren Blätter lassen das Licht mit gelbroter Farbe durch; die dünnsten sind rot, nicht schwarz gefärbt. — Die durch Auflösen des Bleis aus dessen Innern erhaltenen Kristalle erscheinen u. Mk. als Rhom-

boeder von nahezu rechtem Winkel, welche wahrscheinlich mit As, Sb und Bi isomorph sind. Hittorf. — Kristallinisch und isomorph mit dem kristallisierten Arsen. R. Engel (*Compt. rend.* **96**, (1883) 497; *J. B.* **1883**, 331). — Das Prod. ist sicher identisch mit dem dunkelroten Phosphor. Retgers. Pedler. Chapmann. — Für den roten P von hexagonal-rhomboedrischer Kristallform berechnet sich ein wahrscheinliches Achsenverhältnis a : c = 1 : 1.1308; diese Modifikation ist mit dem metallischen rhomboedrischen As, Sb und Bi nicht eutropisch und somit auch nicht isomorph. G. Linck (*Ber.* **32**, (1899) 881; *C.-B.* **1899** I, 1061).

2. *Spez. Gewicht.* — $D.^{15.5}$ der ersteren Kristalle: 2.34; der letzteren nach Abrechnung des geringen Pb-Gehalts ebensogroß. Hittorf. $D.^{15.5}$: 2.34. G. Linck. — Spez. schwerer als der gewöhnliche Phosphor. R. Engel.

3. *Elektrisches Leitvermögen.* — Dieses ist wahrscheinlich etwas größer als das des dunkelroten Phosphors. Hittorf.

4. *Verhalten beim Erhitzen.* — Geht durch Erhitzen ebenfalls in gewöhnlichen P über. Er ist noch schwerer flüchtig als der dunkelrote P; beim Erhitzen im luftleeren Rohre auf 324° bildeten sich im kaltgehaltenen Teile der Röhre noch keine Tröpfchen von gewöhnlichem P; bei 358° entstanden dieselben. Hittorf. — Erleidet beim Erhitzen im Hg-Dampfe keine Veränderung. A. Pedler.

5. *Verbrennungswärme.* — Nach Giran (*Compt. rend.* **136**, (1903) 677; *C.-B.* **1903** I, 950) +365 Kal.

III. Kolloidaler Phosphor. — Das Isobutylalkosol des P stellt eine im durchfallenden Lichte fast farblose (schwach gelbliche), im reflektierten Lichte fleischrote Fl. dar. Die kolloidale Lsg. zeigt deutlich den Tyndallschen Lichtkegel. Svedberg. — Die Suspension von rotem P in W. stellt eine höchst feine, schwach bläulich fluoreszierende, ziemlich haltbare Fl. dar, die sich auf Zusatz von NaCl bald unter Sedimentation des suspendierten P klärt; setzt man vorher etwas Gelatine-Lsg. hinzu, so bleiben die Teilchen des P auf Zusatz von NaCl bedeutend längere Zeit suspendiert. Ebenso wirken Dextrin und Rohrzucker. A. Müller.

F. Dampfspannungen der verschiedenen Modifikationen. —

a) Nach Hittorf:

bei	230°	358°	447°	530°
Gewöhnlicher P, labil	—	über 4195 mm	über 5520 mm .	
„ „ stabil (Schrötter.	514 mm)	1696 mm	2504 mm	8044 mm
Dunkelroter P	0 mm	31.5 mm	1636 mm	6139 mm
Metallischer P	0 mm	unbestimmbar	928 mm	4130 mm

b) Gewöhnlicher P nach Schrötter:

Temp.	165°	170°	180°	200°	209°	219°	226°	230°
Spannung	120	173	204	266	339	359	393	514 mm

Hittorf ermittelte die Spannungen durch Erhitzen gewogener Mengen von P im luftleeren Rohr von bekanntem Inhalt und Bestimmung des beim Erkalten verdichteten Dampfes, der als gewöhnlicher P erhalten wird, unter der Annahme, daß der Dampf dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze folge, und bestätigte die Resultate mittels eines Manometers, das geschm. Bi enthielt, welches sich nicht mit dem P-Dampf chemisch verbindet, ihn jedoch in geringer Menge löst. — Der gewöhnliche P befolgt beim Verdampfen bei höherer Temp. anfangs wahrscheinlich dasselbe Gesetz, welches für die Dampfbildung unterhalb der Umwandlungstemp. von 220° gilt; die zuerst angenommene D. und Spannkraft des Dampfes ist jedoch [wohl infolge Umwandlung des fl. P in roten, Kraut] unbeständig und vermindert sich fortwährend unter Absatz von rotem P, bis sie auf das stabile Maximum gesunken ist: letzteres ist immer bedeutend größer als das des aus der roten und metallischen Modifikation erhaltenen Dampfes. Dies Verhalten ist nicht durch die Annahme zu erklären, daß die verschiedenen Modifikationen auch in Dampfform als solche bestehen; der P-Dampf

ist immer der Dampf von gewöhnlichem P; denn der bei 447° aus rotem P entwickelte Dampf, dessen D. geringer ist, als dem stabilen Maximum des bei 358° aus gewöhnlichem P gebildeten Dampfes entspricht, läßt sich auf 358° abkühlen, ohne sich teilweise zu kondensieren. Auch findet man, wenn metallischer P zusammen mit einer zur Herstellung des stabilen Spannungsmaximums bei 447° nahezu ausreichenden Menge von gewöhnlichem P im luftleeren Raume auf 447° erhitzt wird, nach dem Erkalten des Rohres, daß, bei unveränderter Menge beider P-Arten, die metallischen Kristalle ihr ursprüngliches Aussehen bewahrt, also keine Verdampfung erlitten haben. Die Ggw. der dunkelroten und der metallischen Modifikation ändert also nicht das stabile Maximum der D. und Spannung des Dampfes aus gewöhnlichem P. Um dampfförmigen P in die anderen Modifikationen überzuführen, ist mindestens die Temp. des im Tageslichte sichtbaren Glühens erforderlich (s. Darst.-Weise 2, S. 10); daher ist es z. B. nicht möglich, wie man nach dem Verhältnis der Spannungsmaxima der Dämpfe aus gewöhnlichem und rotem P vermuten könnte, den in einem luftleeren Rohre bei 255° erzeugten Dampf aus gewöhnlichem P durch Erhitzen eines Teils des Rohres auf 358° in demselben als roten P zu verdichten. Hittorf. (Die bei geringeren Hitzegraden stattfindende Entstehung von rotem P aus Dampf, dessen Spannung das der Temp. entspr. Maximum überschreitet, erfolgt wohl erst nach der Kondensation, so daß nicht dampfförmiger, sondern fl. P umgewandelt wird. Kraut.)

Bei der Umwandlung in roten P nimmt der P-Dampf zunächst das Spannungsmaximum an, welches der Temperatur, bei der man arbeitet, entspricht; diese Spannung vermindert sich dann schrittweise während der B. des roten P bis zu einem konstanten Wert, welcher die Spannung der Transformation bei der nämlichen Temperatur darstellt.

Temperatur	Spannungsmaximum	Transformationsspannung
360°	3.2 Atm.	0.12 Atm.
440°	7.5	1.75
487°		6.80
494°	18.0	
503°	21.9	
510°		10.8
511°	26.2	
531°		16.0
550°		31.0
577°		56.0

Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1175; *J. B.* **1873**, 49).

G. Verhalten in der Flamme. — Der P verursacht beim Einbringen in eine Flamme eine Grünfärbung des inneren Kegels. — Leitet man H über P, bringt man P, H_3PO_2, H_3PO_3 oder deren Salze in den H-Entw.-Apparat, so brennt das Gas mit smaragdgrüner Flamme, welche bei einem hinlänglichen Gehalte an P an eine k. Porzellanschale gelbrote Flocken absetzt. Dusart (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1126; *J. B.* **1856**, 724). A., Ae. und l. tierische Stoffe verhindern diese Reaktion. Blondlot (*Compt. rend.* **52**, (1861) 1197; *J. B.* **1861**, 821).

H. Spektrum. — Das Spektrum der P-haltigen H-Flamme zeigt zwei sehr helle grüne Linien (auf einem der leuchtenden Hülle angehörigen kontinuierlichen Spektrum, E. Mulder (*J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 111; *J. B.* **1864**, 109), deren eine mit der Linie des Ba-Spektrums zusammenfällt. Wenn die mit P beladene H-Flamme abgekühlt wird, erhält man ein schönes Bandenspektrum des P mit einer Bande im Orange, einer im Grüngelb, zwei im Grün und einigen weiteren, ganz schwachen. Christofle u. Beilstein (*Compt. rend.* **56**, (1863) 399; *J. B.* **1863**, 111). — Zwischen den beiden sehr hellen grünen Linien zeigt sich noch eine schwache grüne und außerdem noch eine schwache blaue Linie. A. und Ae. bringen die grüne Flammenfärbung und zugleich die Spektrallinien zum Verschwinden. E. Mulder. — Die charakteristischen Linien entstehen auch, wenn man H über einige Stangen von gewöhnlichem P streichen und dann aus einer Öffnung von 1 mm Durchmesser austreten läßt. Salet (*Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 289; [2] **16**, (1871) 195; *J. B.* **1870**, 173; **1871**, 166). — Das Spektrum kann durch den Induktionsfunken aus den dampf-

förmigen Cl-Verbb. erzeugt werden. Ditte (*Compt. rend.* **73**, (1871) 738; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, (1871) 229; *J. B.* **1871**, 170). — Gegen Druck ist das Spektrum des P unempfindlich. G. Ciamician (*Ber. Wien. Akad.* **77**, (1878) II, 839; *J. B.* **1878**, 174). — Das Spektrum zweiter Ordnung bleibt auch bei vergrößerter Dichte vollständig unverändert und ein kontinuierliches Spektrum ist auch nicht bemerkbar. G. Ciamician (*Ber. Wien. Akad.* **78**, (1878) II, 867; *C.-B.* **1879**, 507, 537 u. 555; *J. B.* **1879**, 163). — Das Dissoziationsspektrum des P läßt sich sehr leicht durch Anwendung geschm. Salze erhalten. Sehr charakteristisch sind das rote Triplet Pα (604.3, 603.55 und 602.6), Pβ (549.95, 546.3 und 545.4) und das blaue Dublet Pε (460.4 und 458.95) sowie Pγ (542.45, 541.0, 538.6, 534.1, 531.2 und 529.3) und Pδ (525.1, 496.9 und 494.2). de Gramont (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 57; *C.-B.* **1898** I, 549). — Die festen P-Verbb. geben in der Kälte im kondensierten Funken ein ebenso schönes Dissoziationsspektrum wie die geschm. Phosphate, auch wenn sie nicht leiten, aber flüchtig sind. Die relativen Stärken der einzelnen Linien sind dieselben wie im Spektrum der geschm. Phosphate. In Cu-Verbb. ist das Spektrum des P leicht zu erkennen; in Fe-Verbb. ist das Triplet Pα (604.3, 603.5 und 602.6) leicht zu erkennen, weil Fe gerade in diesem Teile des Spektrums wenig lebhafte Linien zeigt. — Bei Gehalten unter 2% ist der P im Gußeisen nur schwierig nachzuweisen. de Gramont (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 59; *C.-B.* **1898** I, 550). — Vgl. auch J. N. Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* **22**, (1874) 374; *Compt. rend.* **78**, (1874) 1790; *J. B.* **1874**, 162).

J. Sog. Emanation. — In der Umgebung von sich oxydierendem P wird die Luft für die Elektrizität gut leitend. Matteucci (*Encyclopedia Britannica* **8**, (1855) 622). — Die Elektrizitätsübertragung muß, wie bei den Flammengasen, durch Ionen erfolgen. Bidwell, Naccari, Elster u. Geitel, Barus. Die Phosphorluft löst das Dampfstrahlphänomen aus; bei der Oxydation des P müssen also Ionen auftreten. R. von Helmholtz u. F. Richarz (*Wied. Ann.* **40**, (1890) 191). — Eine leuchtende P-Stange übt durch eine klare, für ultraviolette Strahlungen durchlässige Glasplatte keine elektrischen Wirkungen aus. Elster u. Geitel (*Wied. Ann.* **39**, (1890) 321).

P sendet beim Überleiten eines trockenen Luftstromes eine Emanation aus, Barus (*Phil. Mag.* [6] **4**, (1902) 262), Emanation findet nicht statt. G. C. Schmidt (*Physikal. Z.* **3**, (1902) 902). — Läßt man einen getrockneten Luftstrom mit konstanter Geschwindigkeit über sorgfältig getrockneten P streichen, so findet man durch Rechnung aus dem Sättigungsstrome die Geschwindigkeit der Ionen = 1/300 mm/sec. pro 1 Volt·cm. Die Emanation des P bildet Kondensationskerne für selbst ungesättigten W.-Dampf und wird beim Durchgang durch einen Glaswollepropfen oder durch verschiedene Lsgg. abgeschwächt. E. Bloch (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1324; *C.-B.* **1903** I, 312). — Der Radius der P-Kerne beträgt $1.9 \cdot 10^{-6}$ cm, die Zahl bei vollständiger Sättigung $5 \cdot 10^6$. Barus (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **15**, (1903) 217; *C.-B.* **1903** I, 861). — Die durch die Oxydation des P hervorgerufene Leitfähigkeit ist nur eine scheinbare; sie rührt von der Konvektion der Elektrizität durch die festen, nebelförmigen, leitenden Oxydationsprodd. her. P-Nebel wirken nur dann stark, wenn sie feucht sind, d. h. nicht aus den Oxyden, sondern den SS. des P bestehen. G. C. Schmidt (*Wied. Ann.* [4] **10**, (1903) 704; *C.-B.* **1903** I, 912). — Die Prodd. der Oxydation bedingen vermutlich die Ionisierung der Phosphorluft. Gockel (*Physikal. Z.* **4**, (1903) 602). — Es handelt sich um eine wirkliche Ionisation. E. Bloch (*Compt. rend.* **137**, (1903) 1040; *C.-B.* **1904** I, 243). — Da erst auf den Verbrauch von acht Millionen Mol. O_2 die B. eines Ionenpaares erfolgt, ist nicht der Oxydationsvorgang als solcher die direkte Ursache der Ionisation, sondern die durch eine sekundäre Rk. bewirkte B. von O_3; beim Verbrennen von P im O-Dampfe scheinen keine Ionen zu entstehen. F. Harms (*Physikal. Z.* **5**, (1904) 93; *C.-B.* **1904** I, 708). — Cl, Ae. oder Terpentinöl, welche das Leuchten des P verhindern, halten zugleich auch die Ionisation der Luft hintenan. Läßt man die Oxydation des P in dünnwandigen Glasgefäßen vor sich gehen, die die kurzwellige Strahlung durchlassen, so ist eine Leitfähigkeit der Luft selbst bei stärkstem Leuchten nicht nachzuweisen. Ozon, welches sich bei der langsamen Oxydation des P bildet, kann bei seiner Desozonisierung nicht die enorme Ionenzahl liefern, die man bei der starken Leitfähigkeit der „Phosphorluft" annehmen muß; außerdem bleibt die Leitfähigkeit der Phosphorluft auch nach Fortschaffung des O_3 bestehen. E. Meyer u. E. Müller (*Verh. D. Phys. Ges.* **2**, (1904) 332; *C.-B.* **1905** I, 61). — Die Beweglichkeit der Ionen ist viel kleiner als die solcher Ionen, die z. B. durch ultraviolettes Licht hervorgerufen wird, und bei gewöhnlicher Temp. stets kleiner als 1/30 mm für ein Spannungsgefälle von 1 Volt/cm. E. Bloch (*Ann. Chim. Phys.* [8] **4**, (1905) 25; *C.-B.* **1905** I, 491). — O_3 an sich kann für die große Leitfähigkeit, welche die Phosphorluft besitzt, nicht in Betracht kommen. Reiner O, welcher über P gestrichen ist, verursacht eine sehr viel geringere Zerstreuung der Elektrizität als Luft unter den gleichen Bedingungen. Die geringe vorhandene Leitfähigkeit beruht wahrscheinlich darauf, daß durch den O sehr kleine Mengen von P-Dampf mitgeführt werden, denn der gleiche Betrag des Spannungs-

abfalles zeigt sich auch, wenn völlig indifferente Gase, wie H oder CO_2, verwandt werden. Verwendet man anstatt der reinen Gase Gemische von Luft oder O und H, so steigt die Entladungsgeschwindigkeit auf z. B. 50 Volt in 5 Minuten. Bei der Ozonisierung des O ist das Elektroskop schon in 1½ Minuten entladen; Dämpfe von Terpentinöl, A., Mesitylen, NH_3, C_2H_4, Amylen usw. beseitigen diese Erscheinungen. Die Leitfähigkeit bleibt aber erhalten, wenn man reine Luft, nachdem sie in Berührung mit gewöhnlichem P war, über oder durch die genannten Substanzen gehen läßt. Die Leitfähigkeit beruht also nicht auf dem Oxydationsvorgange als solchem, sondern in der Anwesenheit eines Oxydationsprod. des P. Die Substanzen, welche die Oxydation hemmen, verhindern die Entstehung des Prod., sind aber für sich nicht imstande, die Ionisation durch bereits gebildetes Oxyd zu beeinflussen. — Auch aus dem roten P läßt sich die sogen. Phosphoremanation gewinnen. Der Spannungsabfall wird größer, wenn man das Präparat mit W. anfeuchtet, er verschwindet, wenn man den roten P mit Terpentinöl tränkt. Besonders intensiv ist die entladende Wirkung bei Verwendung des hellroten P. — Von den bei der Oxydation des P entstehenden Prodd. kann nur P_2O_3 in Betracht kommen, und tatsächlich ist die Einwirkung der P_2O_3-Dämpfe auf das Elektroskop eine ganz besonders starke, so daß kein Zweifel darüber bestehen kann, daß P_2O_3 der Erreger der Leitfähigkeit ist. Organische Stoffe, wie Terpentinöl, verhindern die Ionisierung nicht. R. SCHENCK, F. MIHR u. H. BAUTHIEN (*Ber.* **39**, (1906) 1506; *C.-B.* **1906** I, 1774). Es bilden sich fast keine Ionen; die Leitung ist an die Ggw. von W. gebunden, da die trockenen P-O-Verbb. nicht leiten. Verbrennt der P mit Flamme, so leitet die Luft sehr gut; bei guter Trocknung aber verschwindet das Leitvermögen rasch, bei feuchter bleibt es länger, bis sich die Nebel gesetzt haben. G. C. SCHMIDT (*Ber. Dtsch. Physik. Ges.* **4**, (1906) 640; *C.-B.* **1907** I, 1014).

K. Chemisches Verhalten der verschiedenen Modifikationen. I. Gewöhnlicher Phosphor. a) *Gegen Luft und Elemente.* — P ist höchst brennbar; er oxydiert sich an der Luft oder im O-Gase langsam schon bei niederer Temp. (über Leuchten, Nebelbildung und andere dabei auftretende Erscheinungen vgl. P_4O_6). Das von brennendem P ausgestrahlte Licht ist im Vergleiche zum Mg- und Al-Licht photographisch nur in geringem Grade wirksam. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **112**, (1903) IIa, 249; *C.-B.* **1903** II, 179). — Um die Selbstentzündlichkeit von fein verteiltem P zu demonstrieren, gießt man die Lsg. von gewöhnlichem P in CS_2 nicht auf eine verbrennliche Subst. (Fließpapier), sondern auf ausgeglühtes Asbestpapier. Nach dem Verdunsten des CS_2 tritt die unvermittelte Selbstentzündung des P bald ein. Auch die Beobachtung der eigenartigen Flamme des abbrennenden fein verteilten P wird hierbei nicht durch die starke Rauchentw. des brennenden Papiers gestört. OHMANN (*Z. physik. u. chem. Unterr.* **16**, (1904) 352; *C.-B.* **1904** II, 634). — Beim Überleiten von trockner Luft über geschm. P bildet sich P_2O_5, wenig P_4O_6 und kristallisierter P, welcher am Lichte in die rote Modifikation übergeht. COWPER u. LEWES (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 10; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 65; *J. B.* **1884**, 358).

Bez. des Verhaltens des gewöhnlichen P gegen H, O, N, S, Se, F, Cl, Br und J s. bei den betr. Abschnitten, weiter unten. — Verhalten gegen B und C s. Bor und Kohlenstoff. — Bei der Einw. von P auf Metalle in alkal. Lsg. bilden sich die entspr. Metallphosphide. A. OPPENHEIM (*Ber.* **5**, (1872) 979; *J. B.* **1872**, 205). — Elektrolytisch dargestelltes Ca vereinigt sich mit gewöhnlichem P in ungefährlicher Weise. O. OHMANN (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **19**, (1906) 83; *C.-B.* **1906** I, 1395). — Wenn man ein Gemenge von Al und P mit einem Mg-Faden oder besser mit einer GOLDSCHMIDTschen Al-Zündpille entzündet, so bildet sich Al_2P_2. FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1314; *C.-B.* **1900** II, 19). — Durch Einw. von P-Dampf auf Zn bei Rotglut erhält man neben Zn_3P_2 auch ZnP_2. B. RENAULT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 283; *J. B.* **1873**, 274). — Bei der Einw. von P-Dampf auf zur Rotglut erhitztes Cd entstehen Cd_3P_2 und CdP_2. RENAULT. — Durch Erhitzen von Klavierdraht im P-Dampfe und mehrmaliges Glühen des erhaltenen Prod. im Schmelztiegel erhält man ein Prod. von der Zus. Fe_8P. SIDOT (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1425; *Dingl.* **205**, (1872) 118; *J. B.* **1872**, 206); s. a. C. FREESE (*Ber.* **5**, (1872) 604; *J. B.* **1872**, 207). Fein verteiltes, aus F_2O_3 mit H reduziertes Fe gibt mit P bis zum schwachen Glühen erhitzt, Fe_2P. HVOSLEF (*Ann.* **100**, (1856)

99; *C.-B.* **1857**, 39; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 149; *J. B.* **1856**, 284). P-Dämpfe vereinigen sich mit schwachglühendem, dünnem Cu-Bleche unter lebhafter Feuererscheinung zu Cu_4P. HVOSLEF. Bei mehrstündigem Überleiten von P-Dämpfen über rotglühendes Cu erhält man hexagonale Prismen von der Zus. Cu_5P. GRANGER (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1041; *C.-B.* **1892** I, 277; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 102). Durch direkte Einw. von P auf Cu erhält man das Phosphid Cu_5P_2. GRANGER (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 755; *C.-B.* **1893** I, 204), s. auch E. HEYN u. O. BAUER (*Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamte Großlichterfelde-West* **24**, (1906) 93; *C.-B.* **1906** II, 1597). — Pb nimmt beim Erhitzen im P-Dampfe auf Tempp., welche etwas unter seinem F. liegen, nur sehr wenig P auf und gibt ihn im Momente des Erstarrens unter Spratzen wieder ab. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1378; *J. B.* **1884**, 1719). — Auf Hg wirkt P nicht. GRANGER. — Wenn man gewöhnlichen P in konz. Ag-Lsg. einträgt, so scheidet sich sofort Silberphosphid ab, die Lsg. färbt sich gelb und reagiert sauer. Es bildet sich daher hier analog dem Verhalten des As eine gelbe Verb. nach: $2P + 6AgNO_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HNO_3 + (Ag_3P, 3AgNO_3)$, denn die gelbgefärbte, HNO_3 enthaltende Lsg. schwärzt sich sowohl beim Verd. mit W., als auch beim Erwärmen. TH. POLECK u. K. THÜMMEL (*Ber.* **16**, (1883) 2442). — Ag und Au verhalten sich beim Erhitzen im P-Dampfe wie Pb, nehmen aber viel mehr P auf. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY. — Bei der Einw. der Lsgg. von P in Ae. oder C_6H_6 auf Ag, $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$, Au und $PtCl_4$ entstehen kristallsplitterähnliche Niederschläge. A. C. CHRISTOMANOS (*Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 132; *C.-B.* **1905** II, 15). Ein glühender Pt-Draht wird durch P sofort zerstört. W. R. HODGKINSON u. F. K. S. LOWNDES (*Chem. N.* **58**, (1888) 187 u. 223; *J. B.* **1888**, 660).

b) *Gegen Wasser, H_2O_2, Säuren, deren Anhydride und Halogenide.* — Nur bei Ggw. von Luft zersetzt gewöhnlicher P das W.; in einer CO_2-Atm. destilliert P mit den W.-Dämpfen über, ohne PH_3 zu bilden. C. F. CROSS u. A. HIGGIN (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 249; *J. B.* **1879**, 177). — Eine wss. Lsg. von P, welche 3 mg P im Liter enthält, läßt auch bei inniger Berührung mit Luft eine B. von aktiviertem O nicht erkennen. C. STICH (*Pharm. Ztg.* **48**, (1903) 304; *C.-B.* **1903** I, 1117). — Gewöhnlicher P entwickelt bereits beim Erwärmen mit Wasser PH_3. TH. WEYL (*Ber.* **39**, (1906) 1307; *C.-B.* **1906** I, 1864). — H_2O_2 von 6% wirkt erst bei etwa 60° ein; auch 30%iges H_2O_2 greift erst beim Erwärmen auf 60° an; die entstehenden Prodd. sind nicht selbstentzündlicher PH_3, H_3PO_3 und H_3PO_4. TH. WEYL.

Der gewöhnliche P verbrennt in gelinde erwärmtem N_2O_5 mit großem Glanze. R. WEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 342; *Ber. Berl. Akad.* **1872**, 454; *Pogg.* **147**, (1872) 113; *J. B.* **1872**, 196). HNO_3, D.: 1.2, löst P bei gelindem Erwärmen unter Erwärmung, Entw. von NO und etwas N (nach WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* **33** II, 142); nach GMELIN entwickelt sich kein N, nach KRAUT auch N_2O) und B. von H_3PO_3 und H_3PO_4; beim Abdampfen der Lsg. wird die H_3PO_3 durch den Überschuß der HNO_3 unter Entw. von NO vollständig in H_3PO_4 verwandelt. WITTSTOCK. — Konz. HNO_3 gerät bei gewöhnlicher Temp. mit P in immer heftigeres Aufwallen, bis die Hitze soweit gestiegen ist, daß der P in den HNO_3-Dämpfen glänzend verbrennt. Auch die stärkste konz. HNO_3 löst anfangs einen Teil des P zu H_3PO_3. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **73**, (1848) 326; *Pharm. C.-B.* **1848**, 139; *J. B.* **1847/1848**, 333; *Pogg.* **100**, (1857) 12; *Phil. Mag.* [4] **13**, (1857) 248 u. 440; *Arch. phys. nat.* **34**, (1857) 308; *J. B.* **1857**, 63). — Bei der Auflösung des gewöhnlichen P in konz. oder auch mit 2 Vol. W. verd. HNO_3 bildet sich stets NH_3 in nicht unbeträchtlicher Menge. PERSONNE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864)

163; *Chem. N.* **9**, (1864) 242; *J. B.* **1864**, 161). — Bei niedriger Konz. der HNO_3 wird P erst in vielen Tagen, bei hoher Konz. rasch gelöst; im ganzen verläuft die Rk. auch unter durchaus gleichen Bedingungen nicht immer ganz gleichmäßig. Die höchste NH_3-Menge (bis zu 0.08 g pro 1 g P) wird bei mittlerer Konz. der HNO_3 entwickelt. Sowohl bei höherer als auch bei niedrigerer Konz. wird weniger NH_3 gebildet. MONTEMARTINI (*Gazz. chim. ital.* **28**, (1898) I, 397; *C.-B.* **1898** II, 625). — Versetzt man eine Lsg. von gewöhnlichem P in C_6H_6 mit verd. HNO_3 und erwärmt man bis zur Verdampfung des C_6H_6, so ist in der abgegossenen Lsg. P_2O_5 nachzuweisen. A. SIEMENS.

Entzündet sich in den Dämpfen von SO_3 bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit und setzt eine dicke Rinde von S ab. F. C. VOGEL (*Schw.* **4**, (1812) 121). P reagiert mit SO_3 heftig unter B. von $3P_2O_4,2SO_3$. R. H. ADIE (*Chem. N.* **63**, (1891) 102; *C.-B.* **1891** I, 567; *J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 230; *C.-B.* **1891** I, 857). — Entzündet sich, in einem geräumigen Glaskolben mit konz. H_2SO_4 bis zum Sieden erhitzt, in deren Dampfe und scheidet S ab. Mit konz. H_2SO_4 im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, bildet er SO_2, das auf der Säure schwimmt und H_3PO_3 nach: $3H_2SO_4 + 2P = 2H_3PO_3 + 3SO_2$. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 163; *J. B.* **1864**, 139). — SO_2Cl_2 reagiert mit gewöhnlichem P selbst beim Erwärmen nur schwach. KÖCHLIN u. HEUMANN (*Ber.* **15**, (1882) 1736; *J. B.* **1882**, 234). — $SO_2Cl(OH)$ reagiert bei gewöhnlicher Temp. mit gewöhnlichem P nur schwach, bei 25° bis 30° beginnt eine lebhafte Einw. unter Entw. von SO_2 und HCl, dabei erhitzt sich die Fl., die Rk. wird immer stürmischer und endet mit heftiger Explosion des Apparates. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, (1882) 417; *J. B.* **1882**, 233).

Wird durch fl. HCl nicht verändert. GORE (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1869) 541). — Ruft mit Cl_2O_3 sofortige Explosion hervor. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 298; *Ann.* **46**, (1843) 281; *Berzelius Jahresber.* **23**, 68; **24**, 62). — Veranlaßt bei gewöhnlicher Temp. mit Cl_2O_4 heftige Verpuffung. STADION (*Gilb.* **52**, (1816) 197 u. 339). H. DAVY (*Schw.* **3**, (1811) 256; *Phil. Trans.* **1815**, 214; *Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 76). — Auf gel. HBr wirkt gewöhnlicher P bei gewöhnlicher Temp. nicht ein; im geschlossenen Rohre bei 100° bis 120° ist dagegen die Rk. eine sehr rasche und PH_4Br sublimiert an dem oberen Teil der Röhre. Wenn man die Röhre fast vollständig füllt, um eine Dissoziation des wss. HBr möglichst zu verhindern, kann man fast den vierten Teil HBr in sublimiertes PH_4Br verwandeln. PBr_3 tritt unter diesen Bedingungen nicht auf, da es schon bei gewöhnlicher Temp. durch eine gesättigte wss. Lsg. von HBr zersetzt wird. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, (1880) 883; *Ber.* **13**, (1880) 2410; *J. B.* **1880**, 272).

Läßt man über gewöhnlichen P gasförmige HJ streichen, so schmilzt er sofort und bedeckt sich mit einer rötlichen Schicht von P_2J_4, während Kristalle von PH_4J sublimieren. Außer der B. einer kleinen Menge von rotem P verläuft die Rk. in dieser Weise vollkommen glatt. Bringt man bei gewöhnlicher Temp. in eine konz. Lsg. von HJ einige Stückchen gewöhnlichen P, so vollzieht sich dieselbe Rk. nur weniger rasch und nach einigen Stunden enthält die M. ein Gemisch von roten P_2J_4- und farblosen PH_4J-Kristallen; setzt man einen Überschuß von P zur HJ, so wird der Fl. viel HJ entzogen, das W. kommt zur Wirkung, es zersetzt das P_2J_4 in HJ und H_3PO_3, HJ wird wieder von dem P angegriffen und so geht die Rk. weiter, bis schließlich die Umwandlung in H_3PO_3 und PH_4J vollständig ist. Dies wäre der Fall, wenn nach: $P_2 + HJ + 3H_2O = PH_4J + H_3PO_3$ auf 1 Mol. HJ 3 Mol. H_2O kämen. Da aber die gesättigte wss. HJ eine größere Menge W. enthält, so vermehrt dieses sich in der Mischung sehr rasch und die Rk. endigt in der Zers. des PH_4J. Leitet man jedoch bei Beginn der Rk. etwas HJ-Gas ein, oder setzt man etwas freies J hinzu, so verwandelt sich die Mischung bald in eine feste Kristallmasse von PH_4J und H_3PO_3. DAMOISEAU. — Bildet beim Erwärmen mit HJO_3 neben Phosphoroxyd [rotem Phosphor, KRAUT] J und H_3PO_4. BENGIESER (*Ann.* **17**, (1836) 254). Die Einw. findet bei Anwendung einer konz. Lsg. schon in

der Kälte unter bedeutender Erwärmung statt. DITTE (*Compt. rend.* **70**, (1870) 621). — Wird durch eine wss. Lsg. von Perjodsäure zu H_3PO_4 oxydiert. BENGIESER.

c) *Gegen Alkalien.* — Beim Erwärmen von gewöhnlichem P mit alkoh. Alkali bilden sich PH_3, H und H_3PO_2; diese Rk. ist aber erst die zweite Phase. Übergießt man nämlich fein verteilten, gewöhnlichen P mit einer Mischung von 1 Vol. 10%iger NaOH oder KOH und 2 Vol. A., so beginnt er sich nach kurzer Zeit mit dunkelroter Farbe zu lösen. Es entwickelt sich dabei stetig in feinen Bläschen Gas, das nach PH_3 riecht, aber fast reiner H ist, dem nur wenig PH_3 beigemengt ist. Die klare, leicht filtrierbare Fl gibt auf Zusatz von verd. HCl einen grünlich-gelben Nd., der sich beim Trocknen in das rote P_4O verwandelt. Die erste Einw. des wss.-alkoh. Alkalis auf den P verläuft also nach: $P_4 + H_2O = P_4O + H_2$, wobei der H im statu nascendi etwas P in PH_3 überführt. Beim Erwärmen der roten Lsg. wird weitere Oxydation nach: $P_4O + H_2O = 2P_2O + H_2$ und $P_2O + 3H_2O = 2H_3PO_2$ hervorgerufen. Erwärmt man P direkt mit dem verd. alkoh. Alkali, so bemerkt man die erste Rk. nicht, und es treten dann nur H, PH_3 und H_3PO_2 auf. MICHAELIS u. PITSCH (*Ber.* **32**, (1899) 337; *C.-B.* **1899** I, 725; *Ann.* **310**, (1900) 45; *C.-B.* **1900** I, 164).

d) *Gegen N-Verbb.* — S. auch bei Säuren, S. 32. — Der gewöhnliche P verwandelt sich im NH_3-Gase in ein schwarzbraungefärbtes, NH_3 enthaltendes Pulver, welches nach einigen Tagen, wenn es nicht mit wss. NH_3 befeuchtet ist, gelb wird. BÖCKMANN. A. VOGEL (*Gilb.* **45**, (1813) 66; **48**, (1814) 376). Dieses Prod. zeigt die langsame Verbrennung erst bei über 25° und entzündet sich erst bei 90°. Im Cl-Gase verbrennt es bei gewöhnlicher Temp. mit gelblich-weißer, viel lebhafterer Flamme als P. Wird in der Hitze rot und schmilzt erst bei Rotglut unter Entw. von NH_3 und PH_3; KOH bildet, unter Entw. von NH_3, eine braune, weiche M., aus welcher HCl PH_3 austreibt. HCl entzieht selbst in der Siedehitze nur wenig NH_3. A. VOGEL. — BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 229) gelang die Darst. dieses Prod. nicht; der P sublimierte im NH_3-Gase am Sonnenlichte und färbte sich, ohne NH_3 zu absorbieren, dunkler. — FLÜCKIGER (*Pharm. Viertelj.* **12**, (1863) 321; *J. B.* **1863**, 173), BLONDLOT (*Compt. rend.* **67**, (1868) 1250; *J. Pharm.* [4] **9**, (1869) 9; *Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 350) und COMMAILLE (*Compt. rend.* **68**, (1869) 263) erhielten denselben oder einen ähnlichen Körper, welcher aber nach BLONDLOT roter P (s. S. 13), nach COMMAILLE P_3H ist (s. S. 53). — Wird P mit NH_3-Dämpfen durch ein glühendes Rohr geleitet, so bildet sich N und PH_3. FOURCROY. NH_3-Gas wirkt gar nicht, oder doch nur sehr wenig auf P ein, ebensowenig eine Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$; aber alkoholische NH_3-Lsgg. erzeugen nach längerer Zeit nicht entzündliches PH_3-Gas, ein grünes Pulver und kleine Kristalle wahrscheinlich von Ammoniumphosphit oder -hypophosphit. T. A. COMMAILLE (*Monit. scient.* [3] **1**, (1871) 701; *J. B.* **1871**, 242). — P kann in NH_3 unverändert destilliert werden, löst sich aber in fl. NH_3 langsam zu einer braunen Fl. auf, welche beim Verdunsten eine in HNO_3 ll. braunen, an der Luft sich nicht entzündenden Rückstand gibt. CHARLES HUGOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 5; *C.-B.* **1900** II, 835). — P löst sich in wss. NH_3 bei höherer Temp. glatt unter B. von PH_3 und Ammoniumhypophosphit auf; bei der Einw. von fl. NH_3 auf P bei einer dessen F. übersteigenden Temp. entsteht unter Entw. von PH_3 quantitativ ein tiefschwarzes Pulver, welches vielleicht als P_2NH_2 anzusehen ist. ALFRED STOCK (*Ber.* **36**, (1903) 1120; *C.-B.* **1903** I, 1072). — In dem schwarzen, aus gewöhnlichem P und fl. NH_3 entstehenden Prod. hat man offenbar das Salz $(NH_4)P_4H$ vor sich; die Aufnahme von H durch den P erfolgt auf Kosten des NH_3; es müssen also bei der Rk. Nebenprodd. entstehen, wahrscheinlich Verbb. von P mit NH_2- oder NH-Gruppen, etwa $NH_2.P:NH$ oder ähnliche, so daß die Umsetzung von P mit wasserfreiem NH_3 etwa durch: $14P + 7NH_3 = 3P_4H(NH_4) + 2NH_2.P:NH$ zum Ausdrucke zu bringen wäre. Natürlich können als Prodd. weiteren Zerfalls noch H und Phosphine auftreten. R. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 4206; *C.-B.* **1904** I, 247).

P wirkt energisch auf $NaNH_2$ unter B. eines schokoladebraun gefärbten Pulvers, das sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist und intensiv nach Knoblauch riecht. An der Luft wird es schnell fl., nimmt eine hellere Färbung an und gibt beim Erhitzen NH_3 und PH_3 ab, während die Natriumsalze von

H_3PO_2 und H_3PO_3 zurückbleiben. W. PHILIPS WINTER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1484; *C.-B.* **1905** I, 139).

Kann in N_2O verdampft und sogar mit rotglühendem Fe berührt werden, ohne sich zu entzünden; wird er jedoch mit weißglühendem Fe berührt, oder angezündet in das Gas gebracht, so verbrennt er darin fast so lebhaft, jedoch kürzer als im O, unter B. von P_2O_5, 1 Vol. N auf 1 Vol. angewandtes N_2O und etwas NO_2. H. DAVY (*Chemical and philosophical researches chiefly concerning nitrous acide. London* **1800**). — Schwach brennender P verlischt in NO, lebhaft brennender fährt fort zu brennen, fast so heftig wie im O, unter B. von N und P_2O_5. DALTON (*Ann. Phil.* **9**, (1817) 186). — Bedarf zum Verbrennen in NO_2 einer stärkeren Hitze als in O und brennt mit großer Lebhaftigkeit. DULONG (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 317; *Schw.* **18**, (1816) 177; *Gilb.* **58**, (1818) 53). — Verbrennt im geschmolzenen $(NH_4)NO_3$ mit glänzender Lichterscheinung und B. von P_2O_5. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 442).

e) *Gegen S- und Se-Verbb.* — Der gewöhnliche P entzieht dem S_2Cl_2 unter Erhitzung bis zu 40° das Cl, so daß beim Destillieren PCl_3 übergeht und S hinterbleibt. GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 213). — S_2Cl_2 löst gewöhnlichen P unter Wärmeentw. und sehr reichlich zu einer blaßgelb gefärbten Fl., welche beim Erkalten eine große Menge von blaßgelb gefärbtem S-haltigen P absetzt und beim Erwärmen (bei Anwendung gleicher Teile von S_2Cl_2 und P auch ohne dieses) in explosionsartiges Aufkochen gerät. Setzt man gewöhnlichen P in kleinen Stücken zu erwärmtem S_2Cl_2, so erhitzt sich die M., scheidet S ab und bildet PCl_3 und $PSCl_3$; tropft man umgekehrt S_2Cl_2 zu überschüssigem, geschm. P, so werden PCl_3, ein gelbgefärbtes Sublimat und roter P als Rückstand erhalten. WÖHLER u. HILLER (*Ann.* **93**, (1855) 274; *Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, (1855) 56; *Pharm. C.-B.* **1855**, 244; *J. B.* **1855**, 301). Bei nicht überschüssigem P sind $PSCl_3$ und S die einzigen Reaktions-Prodd. nach: $3S_2Cl_2 + 2P = 2PSCl_3 + 4S$. CHEVRIER (*Compt. rend.* **63**, (1866) 1003; *Instit.* **1867**, 12; *J. Pharm.* [4] **5**, (1866) 117; *J. prakt. Chem.* **100**, (1867) 481; *Z. Chem.* **1867**, 57; *J. B.* **1866**, 115 u. 212; *Compt. rend.* **64**, (1867) 302; *Instit.* **1867**, 76; *Bull. soc. chim.* [2] **8**, (1867) 166; *Z. Chem.* **1868**, 189; *C.-B.* **1868**, 46; *J. B.* **1867**, 158). — Scheidet aus Se_2Cl_2 und $SeCl_4$ unter B. von PCl_3 Se aus. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 5; *J. B.* **1864**, 139). — Bei der Einw. von P auf überschüssiges $SeCl_4$ bilden sich PCl_3 und $2PCl_5,SeCl_4$. BAUDRIMONT.

f) *Gegen P-Verbb.* — S. auch bei Löslichkeit, S. 23. — Erhitzt man P in einer mit PFl_3 gefüllten Glocke, so tritt keine Rk. ein, denn das Vol. und die Eigenschaften des Gases bleiben unverändert. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900), 168). — P liefert beim Erwärmen mit PFl_3Cl_2 auf 120° PFl_3 und PCl_3. POULENC (*Compt. rend.* **113**, (1891) 75; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 548; *C.-B.* **1892** I, 146). MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900) 165). — P wirkt auf $POCl_3$ erst bei 200° unter B. von P_4O ein. B. REINITZER u. H. GOLDSCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* **81**, (1880) II, 820; *Ber.* **13**, (1880) 845; *J. B.* **1880**, 273). — P greift $POBr_3$ auch beim Kp. nicht an. BAUDRIMONT (*Bull. soc. chim.* **3**, (1861), 118; *Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 58; *J. B.* **1861**, 138; **1864**, 139).

g) *Gegen CO_2, $(CN)_2$ und dessen Verbb.* — Feuchter P bildet in einer Atmosphäre von CO_2 Phosphorwasserstoff, ohne daß CO_2 verändert wird. A. R. LEEDS (*Ber.* **12**, (1879) 1834; *J. B.* **1879**, 224.) — Gewöhnlicher P löst sich in einigen Tagen in fl. $(CN)_2$ auf, vielleicht infolge B. von Cyanphosphor. KEMP (*Phil. Mag. J.* **22**, (1843) 179; *Ann.* **48**, (1843) 100; *J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 63). — Beim Erhitzen von P mit $Hg(CN)_2$ sublimiert, wenn nicht gefährliche Explosionen eintreten, ein weißes Prod. von sehr stechendem Geruch nach P und $(CN)_2$. CENEDELLA (*J. Pharm.* **21**,

683; *Ann.* **18**, (1836) 70). — Durch Zuleiten von $(CN)_2$- oder CNCl-Gas zu P-Dampf läßt sich kein $P(CN)_3$ gewinnen. H. Hübner u. G. Wehrhane (*Ann.* **128**, (1863) 254; **132**, (1864) 277; *J. B.* **1863**, 309; **1864**, 289). — Bildet beim gelinden Erwärmen mit CNBr, welches dabei zum größten Teile unzersetzt verdampft, ein wenig Bromphosphor. Löwig (*Das Brom u. s. chemischen Verhältnisse. Heidelberg* **1829**, 69). — Kommt in Berührung mit CNJ ins Schmelzen und bildet, oft unter Feuererscheinung, Jodphosphor; das $(CN)_2$ wird hierbei wahrscheinlich in Freiheit gesetzt. Wöhler (*Gilb.* **69**, (1821) 281). van Dyk (*Repert.* **21**, 223). — Verhalten gegen CO, vgl. bei C und P.

h) *Gegen Metalloxyde.* — ZnO wird von P auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohre nicht angegriffen. A. Oppenheim (*Ber.* **5**, (1872) 979; *J. B.* **1872**, 205). — Durch Einw. von P-Dampf auf ZnO bei Rotglut erhält man neben Zn_3P_2 auch ZnP_2. B. Renault (*Compt. rend.* **76**, (1873) 283; *J. B.* **1873**, 274). — Bei der Einw. von P-Dampf auf zur Rotglut erhitztes CdO entstehen Cd_3P_2 und CdP_2. Renault. — Eine P-Stange, welche sich in dicht eingedrücktem CuO in einer mit W. gefüllten und luftdicht verschlossenen Röhre befindet, bewirkt eine langsame Reduktion des Oxyds und überzieht sich im Verlaufe mehrerer Wochen mit kristallinischem Kupfer. Wicke (*Ann.* **82**, (1852) 145; *J. B.* **1852**, 333).

i) *Gegen Salze und deren Lsgg.* — Der gewöhnliche P reduziert verschiedene Metalle aus ihren Lsgg., wie Cu, Ag und Pb, und bildet zugleich eine geringe Menge der entsprechenden Phosphide. Wöhler. Wicke. Böttger. A. Vogel (*J. prakt. Chem.* **8**, (1836) 109). — Er verpufft mit einigen Nitraten schon durch Schlag. Slater (*Chem. Gaz.* **1853**, 329; *J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 247; *J. B.* **1853**, 322). — Die Lsg. von P in CS_2 fällt aus Cu-Salzlsgg., ebenso aus alkal. Lsgg. von Zinksalzen die Phosphide. Nicklès (*J. Pharm.* [4] **9**, 99). — P entzieht mehreren Metallchloriden das Chlor. H. Rose (*Pogg.* **27**, (1833) 116). — Er wird durch Hypochlorite zu H_3PO_4 oxydiert. Balard (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152). — Bringt man zu ca. 0.1 g fein gepulvertem, staubtrocknem $KClO_3$ einige Tropfen einer Lsg. von P in CS_2, so erfolgt nach der Verdampfung des letzteren spontane Explosion. R. Böttger (*N. Rep. Pharm.* **24**, (1875) 725; *J. B.* **1875**, 176).

Reduziert aus schm. $Na_2B_4O_7$ Bor, Dragendorff (*C.-B.* **1861**, 865; *J. B.* **1861**, 110); sein Dampf zersetzt Baryumborat nicht. Gmelin. — BJ_3 reagiert mit gewöhnlichem P unter lebhaftem Erglühen. Moissan (*Compt. rend.* **112**, (1891) 717; *C.-B.* **1891** I, 860; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 387).

Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ werden in der Wärme oder am Sonnenlichte zu K_2CrO_4 unter B. von K_3PO_4 und Abscheidung von wenig $CrPO_4$ reduziert. E. Kopp (*Chem. N.* **9**, (1864) 278; *C.-B.* **1865**, 383; *J. B.* **1864**, 233). — Läßt man Phosphor unter einer Glasglocke neben $K_2Cr_2O_7$ verbrennen, so bildet sich zunächst P_2O_5, dann aber H_3PO_2, welche das $K_2Cr_2O_7$ reduziert. A. Stiassny (*Dingl.* **199**, (1871) 414; *J. B.* **1871**, 241). — $KMnO_4$ wird unter B. von MnO_2, K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ schon bei gewöhnlicher Temp., doch selbst nach längerer Einw. nicht vollständig, unter Abscheidung von $Cr_3(PO_4)_2$ zersetzt; Kupferchromat wird beim Kochen mit P zu Cu, Kupferphosphid und $Cr_3(PO_4)_2$ zersetzt, während die Lsg. dann H_3PO_4 u. H_3PO_3 enthält; $PbCrO_4$ scheint beim Kochen mit P nicht merklich zerlegt zu werden; nach dem Kochen einer Lsg. von $KClO_3$ mit P enthält die Fl. H_3PO_4 und H_3PO_3; $Ba(NO_3)_2$ wird beim Kochen mit P nicht, $Pb(NO_3)_2$ unter Abscheidung von $Pb_3(PO_4)_2$,$Cu(NO_3)_2$ in konz. Lsg. zu CuO und etwas Kupferphosphid, in verd. Lsg. zu Cu, Phosphorkupfer und H_3PO_4 zersetzt. Slater (*Chem. Gaz.* **1853**, 329; *J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 247; *J. B.* **1853**, 321). — Durch Auflösen von P und $SbBr_3$ in CS_2 erhält man das Phosphid PSb.

W. Ramsay u. R. W. Emerson Macivor (*Ber.* **6**, (1873) 1362; *J. B.* **1873**, 229). — Durch Einw. von P-Dampf auf $ZnCO_3$ bei Rotglut erhält man neben Zn_3P_2 auch ZnP_2. B. Renault (*Compt. rend.* **76**, (1873) 283; *J. B.* **1873**, 274). — Bei der Einw. von P-Dampf auf zur Rotglut erhitztes $CdCO_3$ entstehen Cd_3P_2 und CdP_2. Renault. — Eine mit einem Pb-Streifen umwundene Stange von Phosphor überzieht sich beim Eintauchen in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit einer dünnen schwarzen Haut, während auf ihr kristallinisches Pb abgeschieden wird. Wicke (*Ann.* **82**, (1852) 145; *J. B.* **1852**, 333). — Bei der Einw. von gewöhnlichem P auf $CuSO_4$-Lsgg. wird neben Cu und Kupferphosphid H_3PO_4 gebildet. Eine H-Entw. kann erst beobachtet werden. wenn nahezu alles Cu aus der Lsg. verschwunden ist. Sidot (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1454; *J. B.* **1877**, 274). — Ein in wss. Lsgg. von $CuSO_4,5H_2O$ eingebrachtes Stück P wird zunächst und nach einigen Minuten schwarz, undurchsichtig, reagiert nicht mehr merklich mit dem O der Luft, denn es raucht weder, noch riecht es nach O_3. In der Lsg. verändert sich die schwarze Farbe bald in dunkelrot und schließlich in die hellrote des reinen Cu. In verdd. Lsgg. wird der P nur zum Teil mit Cu bedeckt, obgleich sonst alle Farben durchlaufen werden. Wird die Konz. des Cu konstant erhalten. so wächst der Überzug, solange P im Kern vorhanden ist, jedoch durchaus nicht konzentrisch. Zwischen Metall und unverändertem P liegt immer der schwarze Körper, der zeitlich den ersten Überzug bildet; seine Dicke ist inkonstant, seine Zus. konnte nicht genau ermittelt werden; er besteht aber jedenfalls aus Cu und P im Verhältnis 3 : 2 oder 5 : 2. In der Lsg. wird H_3PO_4 gebildet. Die Menge des P steht nur dann in einem konstanten Verhältnis zur Menge des reduzierten $CuSO_4$, wenn die Reduktion entweder nicht beendet ist oder sich unter Luftabschluß abspielt. Die Rk. kommt mit der Reduktion des $CuSO_4$ noch nicht zum Stillstand, sondern strebt noch einem anderen Gleichgewichte zu. In dem Moment beendeter Reduktion des $CuSO_4$ ist das Verhältnis $H_2SO_4 : H_3PO_4$ in Molen 1 : 0.5 und hiernach reduziert 1 Mol. P rund 2 Mol. Cu. Der O, welcher zur Oxydation des P verbraucht wird, kann wohl nur aus dem W. stammen, da der an Cu gebundene als H_2SO_4 wiedergefunden wird, wahrscheinlich auch dann, wenn die Rk. bei Luftzutritt vor sich geht. Das hier reduzierte Cu ist säurebeständig, wie auch sonst, und wird nur unter gleichzeitiger Einw. von Luft-O gelöst. Daß Lsg. nicht stattfindet, deutet darauf hin, daß der O zur Oxydation des überschüssigen P verbraucht wird. Die Empfindlichkeit für die Abscheidung des Cu durch P findet ihre Grenze in der Verd. des $CuSO_4$, $5H_2O : H_2O = 1 : 10^{-5}$ bis 10^{-6}. Sie ist demnach wohl die schärfste der bekannten. — Auch in dem System $Cu + H_2O + P + O$ findet im Laufe längerer Zeit die Abscheidung von Cu so statt; H_3PO_4 kann in der überstehenden klaren Lsg. qualitativ ermittelt werden. Das Phosphid ist in dieser Anordnung als dunkle Flüssigkeitszone zuerst um den P gelagert und an dessen Ggw. gebunden; es läßt sich nicht entscheiden, ob es kolloïdal gelöst oder in Aufschwemmung vorhanden ist. Ebenso notwendig wie P ist aber O, und in seiner Ggw. entsteht das Phosphid unbedingt. Wahrscheinlich ist, daß P zu H_3PO_4 oxydiert CuO als Phosphat löst, das dann in der Umgebung des P reduziert wird. Hierfür sprechen die Erscheinungen in einer Anordnung, bei welcher P-Öl ringförmig auf W. schwimmt, in welches ein Cu-Blech eintaucht; nach einiger Zeit ist die untenstehende Fl. schwarz geworden. Läßt man nun Luft auf sie einwirken und bringt man sie ohne den Cu-Streifen von neuem mit Öl zusammen, so tritt wieder Fällung ein, und zwar jedesmal, bis im Öl kein P mehr enthalten ist. Gleichzeitig nimmt das W. saure Rk. an, und H_3PO_4 kann qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Der P wird also durch den O der Luft oxydiert, sein mit Cu verbundenes Oxydationsprod. durch P reduziert, dies dann wieder oxydiert usw. Das Phosphid ist als intermediärer O-Überträger tätig. Straub (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 460; *C.-B.* **1903** II, 332).

Bildet mit $HgCl_2$, Gay-Lussac u. Thénard (*Recherches* **2**, 176), und mit $FeCl_3$ oder $CuCl_2$, aber nicht mit $PbCl_2$, Gladstone (*Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40; *J. B.* **1849**, 243; *Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 5; *Ann.* **74**, (1850) 88; *J. B.* **1850**, 276), PCl_3. Leitet man P-Dampf über erhitztes HgBr oder $HgBr_2$ und entfernt man den Überschuß des P durch Dest., so erhält man PBr_3. Löwig (*Das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg* **1829**). — Bei der Einw. von P auf eine alkoh. Lsg. von HgJ_2 bildet sich nach: $6P + 8HgJ_2 = 4PJ_3Hg_2 + 2PJ_2$ ein gelbgefärbter Niederschlag. Venturoli (*L'Orosi* **13**, (1890) 295; *C.-B.* **1890** II, 901).

Eine mit einem Ag-Streifen umwundene P-Stange überzieht sich beim Eintauchen in eine ziemlich konz. Lsg. von $AgNO_3$ im Verlaufe einiger

Wochen mit einer äußerst glänzenden Decke von kristallinischem Ag, bedeckt sich dabei nur oberflächlich mit einer dünnen Lage von dunkelgefärbtem Silberphosphid und bleibt im Inneren unverändert. WICKE. — Wenn P bei Ggw. von $AgNO_3$ mit mäßig verd. HNO_3 erwärmt wird, erhält man unter heftiger Rk. neben H_3PO_4 und etwas H_3PO_3 ziemlich beträchtliche Mengen von Silbersubphosphat. J. PHILIPP (*Ber.* **16**, (1883) 749; *J. B.* **1883**, 313).

k) *Gegen organische Verbb.* — Der gewöhnliche P geht mit Terpentinöl bei Ggw. von O Verbb. ein. v. THAN u. MOLNÁR. St. MINOVICI (*Pharm. C.-H.* **45**, (1904) 532; *C.-B.* **1904** II, 654). — Wird CH_3OH (2 Mol.) mit gewöhnlichem P einige Stunden im geschlossenen Rohre auf 250° erhitzt, so verschwindet der P vollständig unter B. von PH_3, Phosphinen, H_3PO_4, Phosphinsäuren und vor allem von Tetramethylphosphoniumhydrat. In der gleichen Weise reagiert Äthylalkohol, jedoch entsteht hier das Monoalkylphosphin, in beträchtlicherer Menge (etwa 20 % des gesamten P), wie beim CH_3OH. BERTHAUD (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1166; *C.-B.* **1907** I, 629). — Wird P in Berührung mit A. dem Lichte ausgesetzt, so findet Einw. beider Sbstst. aufeinander statt. A. PEDLER. — Mit 10 Mol.-Gew. gewöhnlichem P entstehen aus 14.4 g Naphthol bei 300° 7 g Dinaphthylenoxyd und 2.8 g Naphthalin. WICHELHAUS (*Ber.* **38**, (1905) 1725; *C.-B.* **1905** I, 1646). — Wird 1 T. P mit 4 T. Leinöl unter Umrühren auf 75° erhitzt, so erfolgt heftige Rk.; die dann sogleich vom Wasserbade genommene Mischung ist nach dem Erkalten lederartig und braunschwarz und unl. im Leinöl. 1 T. P gibt mit 8 T. Leinöl ebenso eine dünne, teerartige Fl., die sich mit dem trocknenden Öle in allen Verhältnissen mischen läßt. 1 T. P gibt mit 12 T. Mohn-, Mandel- oder Nußöl bei 75° bis 100° eine Verb., die schon während der Einw. sich selbst in zwei T., einen kautschukartigen und einen fl. bleibenden, sondert. JONAS (*Arch. Pharm.* [2] **70**, (1852) 139; *Pharm. C.-B.* **1852**, 607; *J. Pharm.* [3] **22**, (1852) 469; *J. B.* **1852**, 331).

II. Roter Phosphor. a) *Hellroter.* 1. *Gegen NH_3 und Alkalien.* — Übergießt man in einem Kölbchen etwas hellroten P mit einer starken NH_3-Lsg., so erfolgt unter deutlich wahrnehmbarer Erwärmung intensive Schwarzfärbung der ursprünglich hochroten M. Die Intensität der Schwarzfärbung ist bei arsenfreiem P ebenso groß wie bei dem aus arsenhaltigem gewöhnlichen P dargestellten roten Materiale. Unmöglich kann das Auftreten der Schwarzfärbung auf einen Gehalt an As zurückgeführt werden, es handelt sich vielmehr um eine spezifische Rk. des fein verteilten roten P. Der schwarze Stoff riecht nach dem Trocknen nach PH_3 und verliert beim Liegen an der Luft namentlich im Licht allmählich seine Dunkelfärbung; auch bei längerem Aufbewahren der Präparate in verschlossenen Gläsern kehrt die Rotfärbung zurück. Sehr schnell läßt sich die Schwarzfärbung aufheben, wenn man das Prod. mit SS. oder mit W. erwärmt. Der Rückstand zeigt, abgesehen von einer etwas gelberen Farbennuance, sämtliche Eigenschaften des Ausgangsprod., auch die, sich mit NH_3 wieder schwarz zu färben. Die Fähigkeit zur Erzeugung der schwarzen Färbung ist keineswegs auf das NH_3 beschränkt, auch andere Basen, wie CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ und Piperidin vermögen sie hervorzurufen. — Es handelt sich demnach um eine OH'-Rk.; die Färbung ist um so intensiver, je größer deren Konz., je stärker die Base ist. Neben der B. des schwarzen Stoffes erfolgt bei sämtlichen Basen eine zweite Rk. des OH': die Überführung der schwarzen Stoffe in PH_3 und H_3PO_2. — Wenn man den hellroten P ½ Stunde mit einer 10- bis 20%igen wss. Lsg. von Piperidin am Rückflußkühler kocht, so erhält man einen intensiv schwarz gefärbten Stoff, nebenbei wird eine kleine Menge von H und PH_3 gebildet; die Lsg. enthält H_3PO_2. Das so erhaltene schwarze Prod. ist viel beständiger

als das mit NH_3 gewonnene; es läßt sich im trocknen Zustande längere Zeit aufbewahren, ohne seine Farbe zu verändern. Beim Anreiben mit $Ca(OH)_2$ und wenig W. bemerkt man den Geruch des Piperidins; das Prod. enthält 69.84, bzw. 70.17 % P. Durch SS. wird die Verb, zersetzt unter B. eines gelblich-roten Stoffes, der entschieden mehr gelbgefärbt ist, als hellroter P, und der mit Piperidin wieder schwarz gefärbt wird; gleichzeitig wird PH_3 entwickelt. — Verreibt man hellroten P mit einem Gemisch von W. und Piperidin in gleichen Volumverhältnissen, so erhält man eine intensiv dunkelrot gefärbte Lsg. während der noch übrigbleibende feste Körper Dunkelfärbung zeigt. Die roten Lsgg. werden beim Verdünnen mit Piperidinlsg. gelb und zeigen ein Absorptionsspektrum, dessen grüner und blauer Teil total verdunkelt ist; sie riechen deutlich nach PH_3, ohne daß jedoch eine Gasentw. zu beobachten wäre, und sind mehrere Tage lang, im verschlossenen Gefäße aufbewahrt, haltbar. — Intensität der Färbung:

Piperidinlsg. mit dem Volumverhältnis W. : Piperidin:	Farbe der Lsg.	Bodenkörper
20 : 1	farblos	allmähliche Dunkelfärbung
20 : 2	„	vergrößerte „
20 : 3	„	„ „
20 : 4	schwache Gelbfärbung	Dunkelfärbung
20 : 5	deutliche „	„
20 : 6	rötliche „	„
20 : 7	„ „	„
20 : 20	intensive Rotfärbung	„
20 : 40	noch stärker	„
reines Piperidin	farblos	

Wenn man die Konz. des Piperidins durch Ausäthern der Base vermindert, scheidet sich aus der wss. Fl. ein sehr fein verteilter, dunkel violettgefärbter Stoff aus, der bei mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade filtrierbar wird, auf dem Filter, besonders beim Waschen mit W., die dunkle Färbung verliert und rötliche, bzw. bei größerer Verdünnung gelbe, kolloidale Lsgg. liefert. — Wenn man eine Lsg. von hellrotem P in Piperidin in verd. H_2SO_4 hineinfiltriert, so fällt ein grauschwarzer, beim Stehen gelb werdender Nd. aus, der sich nach dem Trocknen in Piperidin wieder mit roter Farbe löst und mit NH_3 Dunkelbraunfärbung gibt; er enthält 92.32% P und 0.59% H; der Rest kann nichts anderes als O sein. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 979). — Das mit NH_3 erhaltene schwarze Prod. scheint das Ammoniumsalz eines Polyphosphorwasserstoffes H_4P_{10} zu sein. SCHENCK. — Elektrolysiert man eine mit hellrotem P gesättigte Piperidinlsg., deren Leitfähigkeit sehr schlecht ist, zwischen Pt-Elektroden so, daß die Entw. von H-Bläschen der Kathode eben sichtbar wird, so ist an der Anode keine Gasentw. zu beobachten, dagegen hellt sich der Elektrolyt auf und ein schwarzer Stoff fällt zu Boden. Es wird sich dort wahrscheinlich ein Gemenge von rotem P und festem Phosphorwasserstoff gebildet haben, die durch den Überschuß der Base in das Piperidinsalz $H_4(C_5H_{11}N)P_{10}$ übergeführt werden. SCHENCK. — Der schwarze Stoff ist als HP_4,NH_4 oder als H_2P_4,NH_3 aufzufassen. R. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 4206).

Bei der Einw. von Alkalien färben sich die Präparate dunkler. Wegen der schnell erfolgenden Zers. ist eine Untersuchung der Eigenschaften dieses dunkleren Reaktionsprod. nicht angängig. Die hellroten Prodd. lösen sich in Alkalien unter stürmischer Entw. von PH_3 und B. von Hypophosphiten auf. Die Einw. ist viel heftiger als beim gewöhnlichen P, offenbar weil die wirksame Oberfläche des feinen Pulvers sehr viel größer ist als die des geschm. gewöhnlichen Phosphors. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 982). — Der hellrote P löst sich in alkoh. KOH mit tiefroter Farbe auf; noch besser eignen sich zur Lsg. Mischungen von verd. NaOH (5%ig) und Aceton. SS. gegenüber zeigen solche Lsgg. das gleiche Verhalten wie die mit Piperidin dargestellten. (S. oben.) SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 988). — Der durch Belichtung erhaltene hellrote P löst sich in wss.-alkoh. Alkali. CHAPMAN u. LIDBURG (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 973;

C.-B. **1899** II, 1041). Analysenreiner roter P kann nicht durch Belichtung erhalten werden; deshalb kann auch nicht festgestellt werden, ob er sich in wss.-alkohol. Alkali löst. MICHAELIS u. VON AREND (*Ann.* **314**, (1901) 260).

2. *Gegen Lsgg. von Metallsalzen.* — Die hellroten Prodd. sind chemisch außerordentlich reaktionsfähig. Sie schlagen aus $CuSO_4$-Lsgg. metallisches Cu nieder und entfärben beim Kochen Indigo-Lsg. vollständig. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 981).

b) *Dunkelroter.* 1. *Gegen Luft und Elemente.* — Er hält sich an der Luft jahrelang unverändert, SCHRÖTTER; er oxydiert sich in fein verteiltem Zustande bei Ggw. von Feuchtigkeit langsam an der Luft und zerfließt zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit, PERSONNE (*Compt. rend.* **45**, (1857) 113; *J. B.* **1857**, 96), WILSON (*Pharm. J.* **17**, (1857) 410; *J. B.* **1857**, 97), zeigt dabei Geruch nach O_3, aber ohne zu leuchten. GROVES (*Pharm. J.* [2] **6**, (1865) 643; *J. B.* **1865**, 134). — Beim Aufbewahren in unvollständig geschlossenen Gefäßen in der heißen, feuchten Atm. Kalkuttas erlitt reiner roter P Oxydation; man bemerkt Geruch nach PH_3 und beobachtet B. von H_3PO_3. PEDLER. — Der dem Handelsphosphor beigemengte scharlachrote P ist die Ursache des Feuchtwerdens an der Luft; bei der sekundären Zers. entstehen hygroskopische Stoffe. Bildet sich aber auch gleich gleichzeitig PH_3, so kann Selbstentzündung eintreten. J. BÖESEKEN.

Bezügl. des Verhaltens des dunkelroten P gegen H, O, N, S, Se, Fl, Cl, Br und J s. die betr. Abschnitte dieses Kap. — K und Na erfordern zur Vereinigung mit rotem P eine höhere Temp. als mit gewöhnlichem. SCHRÖTTER. — Elektrolytisch dargestelltes Ca vereinigt sich mit rotem P, wohl infolge Ggw. von W., heftiger als mit gewöhnlichem P; die Rk. bringt Jenaer Probierglas zum Durchschmelzen. O. OHMANN. — Roter P fällt die Metalle aus ihren Lsgg. nicht. SCHRÖTTER.

2. *Gegen Wasser, H_2O_2, Säuren, deren Anhydride und Halogenide.* — Roter P ist ohne Einw. auf sd. W.; bei höheren Tempp. findet eine schwache Einw. statt. C. F. CROSS u. A. HIGGIN. J. BÖESEKEN. — Die Einw. von H_2O_2 auf roten und hellroten P ist sehr energisch; Anwendung von 8%igem H_2O_2 ist gefahrlos, bei höherer Konz. ist die Rk. stürmisch. Etwa 0.2 g dieser P-Formen lösen sich in etwa 100 ccm 6%igen H_2O_2 bei 60° zu einer klaren farblosen Fl. auf. Durch sd. W. entsteht z. T. selbstentzündlicher PH_3. Die B. des PH_3 durch kochendes W. oder NaOH aus diesen Präparaten ist nicht durch Ggw. von gewöhnlichem P bedingt; sie erfolgt wahrscheinlich nach: $3H_2O_2 + 2P = 2P(OH)_3$ und nach: $4P(OH)_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$. TH. WEYL.

HNO_3 oxydiert ihn leichter als gewöhnlichen Phosphor. SCHRÖTTER. Bei der Auflösung in konz. oder auch mit 2 Vol. W. verd. HNO_3 bildet sich stets NH_3 in nicht unbeträchtlicher Menge. PERSONNE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 163; *Chem. N.* **9**, (1864) 242; *J. B.* **1864**, 161). — Versetzt man eine mit rotem P gesättigte Benzol-Lsg. mit verd. HNO_3 und erwärmt man bis zum Verdampfen des C_6H_6, so entsteht ein gelblichrotgefärbter Körper, der in Königswasser swl. und P-haltig ist. In der abgegossenen Lsg. tritt keine Rk. auf H_3PO_4 auf; NH_3 erzeugt eine tiefgelbe Färbung, die anscheinend durch die Ggw. von Pikrinsäure hervorgerufen wird. A. SIEMENS. — Er wird durch kochende HNO_3, D. 1.25, halb zu H_3PO_4, halb zu $H_4P_2O_6$ oxydiert. J. BÖESEKEN.

K. konz. H_2SO_4 wirkt nicht ein; nahezu sd. löst ihn unter Entw. von SO_2. SCHRÖTTER. Der rote P wirkt in der Kälte auf konz. H_2SO_4 nicht ein, gibt aber beim Erhitzen H_3PO_4 und SO_2. PELOUZE. — Roter P wird von $SO_2Cl(OH)$ erst bei stärkerem Erwärmen unter reichlicher Entw. von SO_2 und HCl, B. von H_3PO_4 und einiger überdestillierender Tropfen, die $POCl_3$ zu sein schienen, angegriffen. Hiernach ist wohl anzunehmen, daß $SO_2Cl(OH)$ zunächst O und

Cl an den P. überträgt und so H_3PO_4 und ein Chlorid des P bildet, daß dieses sich aber mit der gleichzeitig entstandenen H_2SO_4 sofort weiter zersetzt und $POCl_3$ bildet. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, (1882) 417; *J. B.* **1882**, 233). — SO_2Cl_2 wirkt auf wohlgetrockneten, roten P, wohl des vermehrten Kontaktes halber, schon bei gewöhnlicher Temp. außerordentlich lebhaft; es entweichen Ströme von SO_2 und es bildet sich PCl_3 nach: $3SO_2Cl_2 + P_2 = 2PCl_3 + 3SO_2$. KÖCHLIN u. HEUMANN (*Ber.* **15**, (1882) 417; *J. B.* **1882**, 233). — $S_2O_5Cl_2$ wirkt auf roten P lebhaft unter B. von PCl_3 ein. K. HEUMANN u. P. KÖCHLIN (*Ber.* **16**, (1883) 479; *J. B.* **1883**, 296).

Erhitzt man konz. wss. HCl mit rotem P einige Stunden auf 200°, so entweicht beim Öffnen des Rohres viel PH_3. Wahrscheinlich nach: $2P + 3HCl = PH_3 + PCl_3$. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864), 163; *J. B.* **1864**, 139). — Der rote P wird von einer wss. Lsg. von Cl_2O_3 sofort gelöst. SCHIEL (*Ann.* **108**, (1858) 128; *C.-B.* **1859**, 80; *J. B.* **1858**, 101; *Ann.* **109**, (1859) 317; *N. Jahrb. Pharm.* **11**, (1859) 257; *Dingl.* **152**, (1859) 377; *J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 478; *C.-B.* **1859**, 593; *J. B.* **1859**, 97). — HJ-Gas wirkt in der Kälte und bis zu 100° nicht ein; die kleine Menge von PH_4J, die sich anfangs bildet, ist wahrscheinlich einer Beimengung von gewöhnlichem P zuzuschreiben. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, (1880) 883; *Ber.* **13**, (1880) 2410; *J. B.* **1880**, 272). — Bei zweistündigem Erhitzen mit konz. HJ im geschlossenen Rohre auf 160° sublimieren große Kristalle von PH_4J. OPPENHEIM.

Eine wss. Lsg. von CrO_3 oder eine mit H_2SO_4 versetzte wss. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ wirkt selbst beim Kochen nicht ein. Beim Zusammenreiben oder Erhitzen von rotem P mit trocknem CrO_3 erfolgt heftige Verpuffung. Kocht man gewöhnlichen P, der mit rotem gemengt ist, mit K_2CrO_4 und verd. H_2SO_4, so wird der P wasserhell, während die grünlich gefärbte Fl. durch sehr fein verteilten, leicht durchs Filter gehenden, roten P getrübt ist; dabei wird vorzugsweise, wohl wegen der leichten Benetzung durch die Fl., der rote P oxydiert. SCHRÖTTER.

3. *Gegen NH_3 und KOH.* — (S. hierzu auch bei hellrotem P, S. 38.) NH_3 wirkt nicht ein. FLÜCKIGER (*Pharm. Viertelj.* **12**, (1863) 321; *C.-B.* **1863**, 515; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 398; *J. Pharm.* [3] **45**, (1863) 453; *J. B.* **1863**, 171). — Der Handelsphosphor zeigt infolge seiner relativen chemischen Trägheit und Dichtigkeit mit starker NH_3-Lsg. keine Schwarzfärbung. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 983). — Bei der Einw. von NH_3Na auf roten P bildet sich nach: $6NH_3Na + 2P = P_2Na_3H_3 + 3NaNH_2 + 3NH_3$ eine in gelbgefärbten Nadeln kristallisierende Verb. $P_2Na_3H_3$, die beim Erhitzen, sowie bei der Einw. von W. oder SS. unter Entw. von PH_3 zersetzt wird. C. HUGOT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1719; *C.-B.* **1898** II, 257).

Durch Kochen mit KOH wird der ungelöst bleibende Teil ohne weitere Veränderung dunkel schokoladebraun, fast schwarz, und dann unter Entw. von nicht selbstentzündlichem PH_3 gelöst. SCHRÖTTER. — Roter P wird, wenn er fein, bzw. sehr lange zerrieben ist, l. in wss.-alkoh. Alkali. BURGESS u. CHAPMAN (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1235; *C.-B.* **1901** I, 1295). — Roter P, sowohl der gewöhnliche als der durch Erhitzen von H_3PO_3 mit PCl_3 erhaltene, ist in alkoh.-wss. Alkali unl. Wird er längere Zeit mit W. zerrieben, so wird ein sehr kleiner Teil zu P_4O, ein anderer ebenfalls sehr kleiner Teil zu SS. des P oxydiert. Bei Abwesenheit von W. geht ein Teil des roten P beim Zerreiben in gewöhnlichen P über, der sich dann in wss.-alkoh. Alkali löst. MICHAELIS u. v. AREND (*Ann.* **325**, (1902) 361; *C.-B.* **1902** I, 618).

4. *Gegen Salze, Oxyde und Sulfide.* — Bei mäßigem Zusammenreiben mit $KClO_3$ bewirkt roter P heftige Verpuffung und Lichterscheinung; beim Erhitzen

mit $KClO_3$ erfolgt eine weit weniger heftige Verpuffung erst beim F. des Salzes; unter W. auf $KClO_3$ liegend wird roter P auf Zusatz von konz. H_2SO_4 unter heftiger Einw., aber ohne Feuererscheinung gelöst. — KNO_3 wirkt beim Zusammenreiben nicht ein; beim Erwärmen bewirkt es ruhiges Abbrennen. — Eine wss. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ wirkt selbst beim Kochen nicht ein; beim Zusammenreiben oder Erhitzen von rotem P mit trocknem $K_2Cr_2O_7$ erfolgt ruhiges Verbrennen. — MnO_2 und CuO bewirken beim Zusammenreiben keine, PbO, Pb_3O_4, HgO, Ag_2O ruhige Entzündung; beim Erwärmen bewirken die genannten Oxyde ruhige Verbrennung. PbO_2 bewirkt beim Zusammenreiben schwache, beim Erwärmen heftige Verpuffung. SCHRÖTTER. — Bei der Einw. von rotem P auf eine Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ entsteht das Phosphid Cu_5P_4. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 175; *J. B.* **1887**, 375). Roter P verwandelt sich beim Erhitzen mit einer ammoniakalischen Lsg. von Kupferphosphit bei 130° in Cu_2P_2. A. GRANGER (*Compt. rend.* **117**, (1893) 231; *C.-B.* **1893** II, 418). — Roter P bildet unter der Einw. einer konz. $AgNO_3$-Lsg. nicht die gelbgefärbte Verb. wie der gewöhnliche P; es entsteht neben freier S. nur Silberphosphid, aber die Fl. bleibt farblos. TH. POLECK und K. THÜMMEL. — Die Einw. des roten P auf $AgNO_3$-Lsg. verläuft nach: $10AgNO_3 + 2P + 8H_2O = 10Ag + 2H_3PO_4 + 10HNO_3$. J. B. SENDERENS. — Erhitzt man roten P mit SnS im CO_2-Strome auf mäßige Rotglut, so bildet sich SnP,2SnS. Analoge Verbb. mit Sb, Cd, Pb und Au konnten nicht gewonnen werden. A. GRANGER (*Compt. rend.* **122**, (1896) 322; *C.-B.* **1896** I, 641). Durch allmähliches Erhitzen von zwei Schiffchen, welche mit P und $FeCl_3$ gefüllt sind, im CO_2-Strom bis zum Weichwerden des Glases entsteht Fe_2P_3. A. GRANGER (*Compt. rend.* **122**, (1896) 936; *C.-B.* **1896** I, 1094). So reagiert P auch mit $NiCl_2$ und $CoCl_2$ leicht, mit $CuCl_2$ schwer, aber nicht mit $HgCl_2$, $SnCl_2$, $CdCl_2$, $AuCl_3$ und AgCl. A. GRANGER (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1484; *C.-B.* **1896** II, 339; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1086; *C.-B.* **1896** II, 916).

5. *Gegen organische Verbb.* — Gibt beim Erhitzen mit β-Naphthol unter gewöhnlichem oder etwas erhöhtem Drucke in einer CO_2-Atm. auf etwas über 200° unter gleichzeitiger B. von PH_3 und H_3PO_3 Dinaphthyloxyd $(C_{10}H_7)O$; beim Arbeiten im Rohr werden ²/₃ des Naphthols zu Naphthalin reduziert. α-Naphthol gibt als Endprod. leicht Naphthalin; destilliert man es aber über roten P, so erhält man vorwiegend Dinaphthylenoxyd $C_{10}H_6\langle{}_O\rangle C_{10}H_6$. WICHELHAUS (*Ber.* **36**, (1903) 2942; *C.-B.* **1903** II, 885). — Beim Erhitzen von Chloranil und C_6Cl_6 mit rotem P wird das Halogen abgeschieden; Phenol gibt stark riechende, P-haltige Verbb., die nach LIEBREICH für Kaninchen ungiftig sind, aber beim Menschen Blutdruckstörungen und Kopfschmerzen hervorrufen. WICHELHAUS (*Ber.* **38**, (1905) 1725; *C.-B.* **1905** I, 1646). — Einw. von rotem P und HJ auf Rottlerin: P. BARTOLOTTI (*Gazz. chim. ital.* **24**, (1894) III, 480; *C.-B.* **1895** I, 493).

6. *Allgemeines.* — Roter P verhält sich demnach im allgemeinen weit indifferenter, als gewöhnlicher P, und besitzt weit geringere Fähigkeit, sich unter Lichterscheinung mit anderen Körpern zu verbinden. SCHRÖTTER.

L. Gegenseitige Beziehungen der verschiedenen Modifikationen. — S. auch Verhalten der verschiedenen Modifikationen beim Erhitzen, S. 20, 25 und 27. — Aus der Tatsache, daß roter P sich durch Zusammenpressen mit S nicht vereinigen läßt, ist zu schließen, daß er ein Polymeres des gewöhnlichen P ist und nicht einen allotropen Zustand darstellt. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 5, (1883) 492; *Ber.* **16**, (1883) 999; *J. B.* **1883**, 30). — Gewöhnlicher und roter P sind dimorph. OSTWALD (*Lehrb. der allgem. Chem.* II, 2, 359; *Grund-*

linien der anorganischen Chemie S. 398). Die von OSTWALD ausgesprochene Meinung, daß P-Dampf weder gewöhnlicher, noch roter P ist, gilt wohl nur für höhere Tempp., bei welchen die Dämpfe der beiden Formen durch Herstellung eines Gleichgewichtes durch Dissoziation, bzw. Polymerisation identisch geworden sind. Bei tiefen Tempp. scheinen gewöhnlicher und roter P infolge geringerer Umwandlungsgeschwindigkeit verschiedene Dämpfe zu geben, jedoch läßt sich diese durch Zufuhr auch von anderer Energie als Wärme, wie durch elektrische Entladung erhöhen, so daß sich aus dem Dampfe gewöhnlicher roter P abscheidet. Diese Tatsache, wie auch das chemische Verhalten, z. B. gegen Alkalien, sprechen für chemische Polymerie der Formen des Phosphors. K. SCHAUM (*Ann.* **300**, (1898) 1093; *C.-B.* **1898** I, 1092). — Die Dämpfe von gewöhnlichem und rotem P sind identisch. D. L. CHAPMAN (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 102; *C.-B.* **1899** I, 1179). — Die Versuche von SCHAUM sind nicht beweisend; da auch kein Beweis für Verschiedenheit von Schmelzen und Lsgg. vorliegt, so können die beiden Formen des P sehr wohl polymorph sein. Mit Polymorphie ist vereinbar, daß 1. gewöhnlicher und roter P dieselben Reaktionsprodd. liefern und daß 2. die stabile Form, der rote P, den höheren F., die geringere Löslichkeit und die geringere Dampfspannung hat. Für Polymerie spricht die sehr verschiedene Geschwindigkeit, mit der beide Formen chemische Umwandlungen erleiden (Entzündlichkeit, Verhalten gegen Br), sowie die Langsamkeit, mit der die B. des Dampfes von rotem P erfolgt und der Dampfdruck des gewöhnlichen P auf den des roten zurückgeht, wenn es zur Ausscheidung des letzteren kommt. Wenn die beiden P-Formen polymorph sind, müssen ihre fl. Formen identisch sein und gewöhnlicher P im geschmolzenen Zustande oder in konz. Lsg. muß durch Einsaat von rotem P leicht in letzteren übergeführt werden können. Das ist nicht der Fall, denn eine gesättigte Lsg. von gewöhnlichem P in CS_2, die mit rotem P geimpft und 31 Tage lang bei 0^0 bis 10^0 im Dunkeln gehalten worden war, zeigte keine sichtbare Veränderung. Bei weiterem Sinken der Temp. schied sich reichlich gewöhnlicher P aus. Geschm. und mit rotem P geimpfter gewöhnlicher P bleibt unverändert, wenn er 8 Stunden auf 100^0, dann 10 Stunden auf 145^0 bis 156^0, dann 9 Stunden auf 195^0 bis 202^0 in einer CO_2-Atm. erhitzt wird. Dagegen wird nach zweistündigem Erhitzen auf 245^0 bis 256^0 reichlich roter P gebildet. Auch bei langem (45stündigem) Erhitzen auf 150^0 bis 170^0 entsteht etwas roter P. Hieraus folgt, daß der rote P in der Schmelze des gewöhnlichen P erst gebildet werden muß und daß die beiden Formen nicht polymorph, sondern chemisch verschieden sind. RUD. WEGSCHEIDER u. FELIX KAUFLER (*Monatsh.* **22**, (1901) 700; *C.-B.* **1901** II, 1034). — Da die Umwandlung des gewöhnlichen P in den roten eine bimolekulare Reaktion darstellt, ist der rote P als ein Polymerisationsprodukt des gewöhnlichen aufzufassen. SCHENCK (*Ber.* **35**, (1902) 355). Die Umwandlung verläuft monomolekular; trotzdem ist nicht anzunehmen, daß der gewöhnliche und der rote P polymorphe Sbstst. von gleichem Mol.-Gew. sind; dem widerspricht schon die Tatsache, daß der hellrote P amorph ist, wodurch u. a. seine Neigung zur B. fester Lsgg. erklärt wird. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 4202). — Ob der rote und der metallische P allotrope Modifikationen darstellen, oder ob die Differenz von ca. 0.5 Kal. in der Verbrennungswärme auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, doch scheint das erstere der Fall zu sein. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 677; *C.-B.* **1903** I, 950). — Die Umwandlung der einzelnen Modifikationen des P ist vor allem eine Dampftensionserscheinung;

die Schnelligkeit der Umwandlung hängt sehr von der Menge, von der man ausgeht, ab, und nimmt ab, je näher man sich einer Grenze nähert. Aber welche der beiden allotropen Modifikationen man auch anwendet, immer neigt sich die Umwandlung derselben Grenze, nämlich ungefähr 3.6 g gewöhnlichen P im Liter zu. LEMOINE (*Compt. rend.* **73**, (1871) 797, 837 u. 990; *Ann. Chim. Phys.* [4] **24**, (1871) 129; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, (1871) 8; *J. B.* **1871**, 241). — Die Umwandlung des gewöhnlichen und fl. P in roten ist ganz vergleichbar der Umwandlung der fl. Cyansäure in Cyamelid. Handelt es sich um dampfförmigen P, so nimmt derselbe zunächst das Spannungsmaximum an, welches der Temp. entspricht, bei der man arbeitet. Diese Spannung vermindert sich dann schrittweise während der B. des roten P bis zu einem konstanten Wert, welcher die Spannung der Transformation bei der nämlichen Temp. darstellt (vgl. S. 29). TROOST u. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1175; *C.-B.* **1873**, 188; *J. B.* **1873**, 49).

Umwandlungswärme. — Die Umwandlung von gewöhnlichem in roten P entwickelt ungefähr 4 Kal. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 677; *C.-B.* **1903** I, 950).

Umwandlung von gewöhnlichem in roten Phosphor. — Durch die auf S. 10 angegebenen Einflüsse wandelt sich der gewöhnliche P in roten um. — Dabei findet eine bedeutende Wärmeentw. statt. — Ein Thermometer, welches in 6 g P eintauchte, die in einem verschlossenen Gefäße im Luftbade auf 295° erhitzt wurden, stieg, nachdem die Temp. des P auf 282° gestiegen war, in wenigen Minuten auf 370° und würde wohl noch höher gestiegen sein, wenn nicht der Verschluß undicht geworden wäre. HITTORF. — Der Unterschied der bei der Oxydation von gewöhnlichem und rotem P durch HOCl erzeugten Wärme ergibt, daß bei der Umwandlung von 1 At. gewöhnlichen P in roten 28246 Kal. entwickelt werden. FAVRE (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241; *J. B.* **1853**, 22). — Der rote P verwandelt sich erst bei einer über 350° liegenden Temp. in den gewöhnlichen. R. HARDING BREMRIDGE u. BRERETON BAKER (*Pharm. Trans.* [3] **987**, (1889) 958; *C.-B.* **1889** II, 232). Die Umwandlung des gewöhnlichen, in PBr_3 gelösten P in roten P ist nicht vollständig; die Bildung des letzteren hört bei einer bestimmten Konz. auf. Die Rk. ist umkehrbar. SCHENCK.

Umwandlung von rotem in gewöhnlichen Phosphor. — Durch Destillation wird der rote in gewöhnlichen P umgewandelt; die Umwandlung beginnt bei 260°. SCHRÖTTER. — Hier vermutet HITTORF nicht Umwandlung, sondern Beimengung einer Spur von gewöhnlichem P. Die Umwandlung erfolgt erst durch Verdampfung; unterhalb 260° ist der rote P nicht flüchtig; von da ab bildet er Dämpfe von stetig wachsender Spannung (vgl. S. 28); auch bei höherer Temp., selbst bei 447°, geht die Verdampfung und Umwandlung sehr langsam vor sich; bei 255° bildete sich keine Spur von gewöhnlichem Phosphor. HITTORF. — Die Umwandlung geht auch bei Tempp. über 290° nur sehr langsam vor sich; aus einem Gemenge von P_4S_6 (Kp. 410° bis 420°) mit rotem P kann ersteres verflüchtigt werden, ohne daß eine merkliche Menge P destilliert. Beim Erhitzen auf 447° in einer Atm. von N von verschiedener D. bildet sich aus gleichen Mengen roten P gleich viel gewöhnlicher P, ob nun der N bei einem Drucke von 0.05 bis 1 Atm. oder von 0.9 bis 1 Atm. in das Gefäß eingeschlossen ist. Auch bei Anwendung so kleiner Mengen von rotem P, daß er bei der gegebenen Temp. sich vollständig in Dampf hätte verwandeln können, bleibt ein Teil davon unverändert. Die Umwandlung des roten P in gewöhnlichen ist daher nicht der Verflüchtigung eines einzelnen Körpers vergleichbar, sondern eher der eines Gemisches mehrerer Körper von ungleicher Flüchtigkeit, deren jeder dabei seine eigene Dampfspannung behält. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] 8, (1867) 71; *J. B.* **1867**, 138). — Beim Auflösen in sd. Terpentinöl und anderen Fl. von hohem Kp. wandelt sich der rote P in gewöhnlichen um. SCHRÖTTER. — S. auch D. L. CHAPMAN (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 102; *C.-B.* **1899** I, 1179). — Die Umwandlung von rotem in gewöhnlichen P findet weder bei vermindertem noch bei Atmosphärendruck

bei 260° statt; erst oberhalb 358° erfolgt im Vakuum die Umwandlung und ist bei Tempp. bis 445° noch sehr schwach. A. PEDLER.

M. Atomgewicht, Molekulargröße und Atom-Konstanten. — Zehn Bestimmungen des aus rotem P erhaltenen P_2O_5 ergaben Zahlen zwischen 30.9358 und 31.0600, im Mittel also P = 31.0274. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **3**, (1849) 441; *J. B.* **1850**. 262. — *Ber. Wien. Akad.* **6**, (1851) 58; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 435; *Ann.* **80**, (1851) 202; *Pharm. C.-B.* **1851**, 890; *J. B.* **1851**, 312. — *Denkschr. d. mathem.-naturw. Cl. d. Wien. Akad.* **4**, (1852); *Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 131; *J. B.* **1852**, 328). — Aus den Mengen AgCl, welche fünf durch fraktionierte Dest. zwischen 76° und 78° erhaltene Fraktionen von PCl_3 bei der Zers. durch W. und Ag-Lsg. gaben, berechnete DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 129; *J. B.* **1859**, 1) die Zahlen 31.00 bis 31.09, im Mittel 31.05. — JACQUELAIN (*Compt. rend.* **33**, (1851) 693; *J. B.* **1851**, 312) leitete aus, einander widersprechenden Bestimmungen der bei der Zers. von PCl_3 erhaltenen Mengen von HCl und H_3PO_4 als wahrscheinlichstes At.-Gew. die Zahl 29.83 ab. — PELOUZE (*Compt. rend.* **20**, (1845) 1047) fand durch Zers. von PCl_3 die Zahl 32.024. — DULONG (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 141) fand durch Synthese des PCl_5 den Wert 27.3. — BERZELIUS (*Gilb.* **53**, (1816) 393) erhielt durch Fällung neutraler Lsgg. von Au mittels P die Zahlen 31.166 und 31.076, von Ag 31.6, welch letztere er als die richtigere betrachtete; früher hatte er durch die Analyse von $Pb_3(PO_4)_2$ und $Ba_3(PO_4)_2$ 31.9 gefunden. — VAN DER PLAATS (*Compt. rend.* **100**, (1885) 52; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 47; *J. B.* **1885**, 31) ermittelte für O = 16 und Ag = 107.93 das At.-Gew. a) durch Bestimmung des nach: $5Ag_2SO_4 + 5H_2O + 2P = 5H_2SO_4 + P_2O_5 + 10Ag$ ausgeschiedenen Ag zu 30.90 und 30.97; b) durch Analyse des Ag_3PO_4 zu 31.08 und 30.95; c) durch Wägung des aus P und O unter geringem Drucke entstehenden P_2O_5 zu 30.99 und 30.96, im Mittel also zu 30.975. — Ältere Bestimmungen: LAVOISIER, P : 28; H. DAVY, P : 26.2; THOMPSON, P : 24.5, später : 32.9; V. ROSE, P : 35.

Die internationale At.-Gew.-Kommission schlägt für 1907 vor: P 31.0.

Dampfdichte. — Ber. für P_4 : 4.29. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **56**, (1863) 891; *J. B.* **1863**. 17; *Bull. soc. chim.* **5**, (1866) 434). — Gef. 4.42 DUMAS; 4.42 WURTZ (*Dictionnaire de Chimie* **3**, (1868) 463); 4.58 MITSCHERLICH; 4.35 bei 500°, 4.50 bei 1040°, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST; 4.16 bei mäßiger Rotglut, 3.85 bei beginnender Gelbglut, 3.72 bei heller Gelbglut und 3.03 bei Weißglut (1437°), J. MENSCHING u. VICTOR MEYER (*Ber.* **20**, (1887) 1833; *Ann.* **240**, (1887) 317; *J. B.* **1887**, 421); 3.632 bei 1484°, 3.226 bei 1677°, 3.147° bei 1708°. H. BILTZ u. VICTOR MEYER (*Ber.* **22**, (1889) 726; *C.-B.* **1889** I, 531).

1 Liter P-Gas: 31.2 : 62 Krithe (Krith: das Gew. eines Liters H: 0.0896 g als Vol.-Einheit). A. W. WILLIAMSON (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 188; *J. B.* **1868**, 35).

Aus der Dampfspannung des P in CS_2 ist zu schließen, daß das Mol. desselben, ebenso wie im Dampfzustande, so auch im Zustande der Lsg. in CS_2 bei 0° aus vier Atomen besteht. G. GUGLIELMO (*Atti dei Linc.* [5] **1**, (1892) 210; *C.-B.* **1893** I, 6). In CS_2-Lsg. erhält man denselben Wert, welcher durch eine Bestimmung der DD. bei mäßiger Rotglut gewonnen wird, nämlich 129 bis 170, entspr. P_4. E. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **5**, (1890) 79; *C.-B.* **1890** I, 516). — Gef. aus der Siedepunktserhöhung in CS_2: 123 bis 142 (ber. für P_4: 124). ALFRED HELFF (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 201; *C.-B.* **1893** II, 929). Nach der RAOULTschen Gefrierpunktsbestimmungsmethode ergab sich für P, gelöst in C_6H_6, bei Depressionen von 0.2° bis 0.6° die Molekulargröße 128 bis 130, dem Werte P_4: 123.8 sehr nahekommend. J. HERTZ (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 358; *C.-B.* **1890** II, 938). — S. auch C. A. SEYLER (*Chem. N.* **49**, (1884) 31; *J. B.* **1884**, 46). — Die DD. bei Gelbglut ist erheblich kleiner, als dem Werte P_4 entspricht. VICTOR MEYER (*Ber.* **14**, (1881) 1455; *J. B.* **1881**, 47). — P verringert bei Glühhitze sein Mol.-Gew. P_4 und nähert sich bei Weißglut dem Wert P_2, ohne diesen zu erreichen. J. MENSCHING u. VICTOR MEYER. — Die Gefrierpunktserniedrigung von P in C_6H_6 führt zu Werten, die auf ein Gemisch von P_4 und P_2 hindeuten; gef. bei der Konz. 1.158 Erniedrigungskoeffizient: 0.5526, molekulare Erniedrigung: 34.26 für P_2 und 68.52 für P_4, berechnet 49. E. PATERNÒ u. R. NASINI (*Ber.* **21**, (1888) 2153; *Gazz. chim. ital.* **18**, (1888) 179; *J. B.*

1888, 123). Auch bei 1484° bis 1708° sind die P-Moleküle im Dissoziationszustande; die Bestimmungen führen aber insofern zu keinem Endresultate, als weder die dem Werte P_2 oder einem kleineren Werte entspr. DD.-Zahlen erhalten wurden. HEINRICH BILTZ u. VICTOR MEYER.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung. k : 390. HELFF (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 220; *C.-B.* **1893** II, 929).

Kapillaritätskonstante von in CO_2 geschm. P : 4.194 μ. G. QUINCKE. — Kapillaritätsäquivalent des fünfwertigen P : 4H, des dreiwertigen : 5H (das des H : 1). R. SCHIFF. (*Gazz. chim. ital.* **14**, (1854) 368; *J. B.* **1884**, 103).

Thermochemisches Äquivalent. — Aus den Cl-Derivaten für P^{III} : 31.710 Kal., für P^{V} : 32.340 Kal. (Cl : 14.530 Kal). J. CLARK THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, (1907) 145; *C.-B.* **1907** I, 1306).

N. Wertigkeit. — P wirkt als dreiwertiges und fünfwertiges Element. — Da das PCl_5 in Dampfform nur äußerst geringe Beständigkeit aufweist und schon bei Tempp., bei denen es die Dampfform überhaupt erst annimmt, teilweise schon in PCl_3 und Cl_2 zerfällt, soll P als dreiwertig und nicht als fünfwertig angenommen werden. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 369; *J. prakt Chem.* **41**, (1847) 368; *Pharm. C.-B.* **1847**, 618; *J. B.* **1847/48**, 363). WANKLYN u. ROBINSON (*Proc. Roy. Soc.* **12**, (1863) 507; *C.-B.* **1863**, 536; *J. B.* **1863**, 38). SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **62**, (1866) 1157; *J. B.* **1866**, 40). Siehe auch H. WICHELHAUS (*Ann. Suppl.* **6**, (1868) 257; *C.-B.* **1868**, 1012; *J. B.* **1868**, 148; *Ber.* **2**, (1869) 302; *Z. Chem.* **1869**, 542; *J. B.* **1869**, 15). NAUMANN (*Ber.* **2**, (1869) 345; *J. B.* **1869**, 14). A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, (1870) 242; *J. B.* **1870**, 276). H. GOLDSCHMIDT (*C.-B.* **1881**, 489; *J. B.* **1881**, 188). A. MICHAELIS u. A. LINK (*Ann.* **207**, (1881) 193; *J. B.* **1881**, 897). A. MICHAELIS u. W. LA COSTE (*Ber.* **18**, (1885) 2118; *J. B.* **1885**, 26). H. E. ARMSTRONG (*Phil. Mag.* [5] **25**, (1888) 21; *J. B.* **1888**, 78). T. E. THORPE (*Ber.* **8**, (1875) 326; *J. B.* **1875**, 19). — Ist in P_2O_5 fünfwertig, WURTZ, BARKER (*Am. Chemist* [2] **2**, (1871) 1; *J. B.* **1871**, 230), in P_2O_3 dreiwertig. BARKER.

O. Physiologisches Verhalten. I. Gewöhnlicher Phosphor. — Der gewöhnliche P wirkt als heftiges, scharfes Gift. — Bei einer Vergiftung mit P wird der größere Teil desselben durch Erbrechen wieder ausgeworfen. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* [3] **6**, (1850) 206; *Pharm. C.-B.* **1850**, 360; *J. B.* **1850**, 590). — Der P ruft in den Verdauungsorganen in manchen Fällen eine Entzündung, selbst eine Desorganisation und Verbrennung der Gewebe hervor, welche den Tod nach sich ziehen können; in anderen Fällen aber ist kein entzündlicher Zustand wahrzunehmen, wo der P dann als solcher oder als S. absorbiert worden ist. Die Symptome, welche sich bei Vergiftungen mit P in Sbst. zeigen, sind verschieden, je nachdem der P unter W. geschm., in Ölen aufgelöst oder in Pulver- oder Stangenform angewendet wird. POGGIALE (*J. Pharm.* [3] **36**, (1859) 241; *J. B.* **1859**, 664). — Der frische Harn entwickelt nach einer Vergiftung mit P auf Zusatz von Zn und H_2SO_4 keinen PH_3; nach 24stündigem Stehen nimmt der Harn einen lauchartigen Geruch an und entwickelt mit Zn und H_2SO_4 jetzt PH_3. F. SELMI (*Gazz. chim. ital.* **1874**, 478; *Ber.* **7**, (1874) 1463; *J. B.* **1874**, 939). — Der P wird wenigstens teilweise als solcher resorbiert und im Blute nur sehr langsam oxydiert. TH. HUSEMANN u. W. MARMÉ (*Arch. Pharm.* [2] **128**, (1866) 49; *Instit.* **1866**, 288; *J. B.* **1866**, 735). — Bei der P-Vergiftung werden Leucin und Tyrosin während des Lebens im Organismus gebildet und sind nicht als postmortale Fäulnisprodd. anzusehen; die Anwesenheit von nicht zu wenig P behindert die Chylusresorption bedeutend. SOLNITSCHEWSKY (*Z. physiol. Chem.* **3**, (1879) 391; *J. B.* **1879**, 992). — Toxische Dosen von P bewirken bei Hunden und Katzen eine Vermehrung des Harnstoffs, der H_3PO_4, H_2SO_4, des Fe und gesamten N im Harn; also werden bei der P-Vergiftung zahlreiche rote Blutkörperchen zerstört. P. CAZENEUVE (*Compt. rend.* **89**, (1879) 990; *J. B.* **1879**, 993). — Der Harn entwickelt nach P-Vergiftungen auch im ungefaulten Zustande schon in der Kälte ein P-haltiges Gas. F. SELMI (*Arch. Pharm.* [3] **17**, (1880) 253; *J. B.* **1880**, 1239). Im Harn und in den Organen finden sich bei der P-Vergiftung niedere SS. des P und flüchtige P enthaltende Basen. F. SELMI (*Gazz. chim. ital.* **10**, (1880) 437; *Ber.* **13**, (1880) 2094 u. 2440; *J. B.* **1880**, 1125). Der Magensaft enthält bei akuter P-Vergiftung, wenn er durch einen Reiz abgesondert wird, sowohl HCl als Pepsin. A. CAHN (*Z. physiol. Chem.* **10**, (1886) 517; *J. B.* **1886**, 1870). Bei der P-Vergiftung wird der N-Umsatz gesteigert und der NaCl-Gehalt des Harns in einer bald mehr, bald weniger bedeutenden Weise vermindert. A. KAST (*Z. physiol. Chem.* **12**, (1888) 267; *J. B.* **1888**, 2428). Bei der P-Vergiftung ist die Eiweiß-Zers. enorm gesteigert; nur bei sehr schnell tötender Intoxikation sinkt die N-Ausscheidung zu niedrigeren Werten herab. Die Harnstoffausscheidung ist in manchen Fällen nicht, in anderen wieder erheblich gesteigert. Wahrscheinlich ist die Verminderung derselben auf die B. großer

Mengen von NH_3 und nicht auf die Anwesenheit von Peptonen und Amidosäuren zurückzuführen. Die vermehrte NH_3-Ausscheidung ist durch die Überschwemmung des Körpers mit sauren Zerfallsprodd. der Zellsubstanzen zu erklären. Peptone können zwar in geringer Menge bei der P-Vergiftung in den Harn übertreten, aber nicht in solcher Menge, daß sie die N-Ausscheidung beherrschen. Von Leucin und Tyrosin ist dasselbe wahrscheinlich wie für Peptone. Die Frage über die Stellung dieser Körper im Stoffhaushalte der mit P vergifteten Personen ist noch nicht entschieden. Bei der P-Vergiftung sind ferner auch noch die Oxydationsvorgänge herabgesetzt, doch kann man dies nicht aus dem Verhalten der N-haltigen Stoffwechselprodd., sondern nur aus der Aufnahme von O mit Sicherheit schließen. Im Darminhalte des mit P vergifteten Menschen läßt sich bis zum zehnten Tag nach der Vergiftung P, bzw. H_3PO_3 nachweisen. Georg Badt (*Dissertation Berlin* **1891**; *C.-B.* **1891** II, 264). P bewirkt beim Menschen in toxischen Dosen eine transitorische Vermehrung der roten Blutkörperchen ohne gleichzeitige Steigerung des Hämoglobingehaltes und eine wesentliche Verminderung der Leukocyten. Beim Kaninchen wird weder in kleinen noch in letalen Gaben eine Vermehrung oder Verminderung der roten Blutkörperchen, als auch des Hämoglobingehaltes bewirkt, dagegen tritt eine deutliche Steigerung der Leukocytenzahl ein. Bei Hühnern findet eine enorme Zerstörung der roten Blutkörperchen und eine bedeutende Leukocytose statt, sobald P in letalen Dosen verabreicht wird. Es verhalten sich also alle drei Blutarten verschieden gegen die Einw. des P und man darf daher nicht die bei der einen Blutart gewonnenen Erfahrungen direkt auf die andere, speziell auf das Menschenblut übertragen. Taussig (*Arch. exp. Path.* **30**, (1892) 161; *C.-B.* **1892** II, 661). Bei der P-Vergiftung tritt Ausscheidung von Milchsäure und Eiweiß im Harn ein. T. Araki (*Z. Hygiene* **17**, (1892) 311; *C.-B.* **1893** I, 62). Bei der akuten P-Vergiftung des Menschen wird die Zahl der im Blute zirkulierenden roten Blutzellen vorübergehend vermehrt. Das im Blute kreisende Eiweiß bleibt dabei normal (23.67 g in 100 g Blut und 8.21 g in 100 g Serum); auch D. zeigt normale Werte. Diese, sowie noch manche andere Erscheinungen sprechen dafür, daß durch die P-Vergiftung das Blut als solches nicht alteriert wird. Durch die P-Vergiftung wird aber die Alkaleszenz des Blutes häufig enorm vermindert. R. v. Jaksch (*Deutsche Med. Wochenschr.* **19**, (1893) 10; *C.-B.* **1893** I, 489). Die tödliche Dosis von P für Hunde von 6 bis 9 kg Gew. ist 0.02 bis 0.03 g. P. Plavec (*Arch. exp. Path.* **48**, (1902) 150; *C.-B.* **1902** II, 463). — Die P-Intoxikation des menschlichen Organismus gibt zu einer erhöhten Ausfuhr aller wichtigen N-Formen der Stoffwechselprodd., insbesondere auch der Harnsäure Veranlassung. R. v. Jaksch (*Z. physiol. Chem.* **40**, (1903) 123; *C.-B.* **1904** I, 398). — Nach der ersten Injektion von Phosphoröl nimmt die Galle bereits dunklere Färbung an; nach der fünften beginnt statt des normalen Sekrets eine braunrot gefärbte, blutähnliche M. zu fließen. Das spez. Gew. nimmt um ein Geringes zu. Ähnlich wie bei der Intoxikation durch A. tritt bald in der Galle ein Eiweißgehalt auf, der in der Norm fehlt. A. Pilzecker (*Z. physiol. Chem.* **41**, (1904) 157; *C.-B.* **1904** I, 1018). — Da die Giftwirkung des P bei Meerschweinchen weder durch Einatmung von kondensiertem O_2, noch durch solche von organisierter Luft, durch welche frei im Blute vorhandener P oxydiert werden müßte, beeinflußt wird, so kann der resorbierte P nicht in freier Form wirken. Die Organe vermögen eine bestimmte Menge elementaren P durch die protoplasmatischen Zellsubstanzen zu binden. Im Blute erfolgte chemische Bindung des P einmal durch das Protoplasma der Blutkörperchen, wie bei den Organen, dann durch oxydative Wirkung des Oxyhämoglobins. Abgesehen vom Blute zeigt die Leber das größte Bindungsvermögen für P; Gehirn und Milz bleiben in ihrer Wirkung erheblich zurück. Hiernach ist anzunehmen, daß bei einfach letaler P-Dosis und gewöhnlicher Resorption der gesamte P schon im Venensystem chemisch gebunden und von P nichts mehr in elementarer Form vorhanden ist. Der Befund von elementarem P im arteriellen Blute und in den Organen erklärt sich teils durch eine ungewöhnlich hohe Dosis, bzw. durch heftige Resorption, hauptsächlich aber durch die ante- oder postmortale Resorption desselben, wenn das Blut bereits ungenügend O-haltig ist. V. Plavec (*Pflügers Arch.* **104**, (1904) 1; *C.-B.* **1904** II, 719). — Durch subkutane Vergiftung mit Phosphoröl wird bei Hunden fettige Degeneration der Leber, Verschwinden des Fibrinogens aus dem Blutplasma und Aufhebung der Koagulierbarkeit des Blutes bewirkt. Die Veränderungen des Blutes hängen offenbar mit denjenigen der Leber zusammen. Je weiter die fettige Degeneration der Leber fortgeschritten ist, um so mehr nimmt der Fibrinogengehalt ab. Wenn nur noch wenig oder gar kein Fibrinogen vorhanden ist, ist das Blut gänzlich ungerinnbar. Beim Hahne gelang es nicht, durch P-Vergiftung eine fettige Degeneration der Leber herbeizuführen, auch enthielt das Plasma stets noch beträchtliche Fibrinogenmengen. M. Doyon, A. Morel u. N. Kareff (*Compt. rend.* **140**, (1905) 800; *C.-B.* **1905** I, 1170). — Im Harn von mit P vergifteten Kaninchen findet sich auch Arginin; auch im Harn eines mit P vergifteten Menschen fand sich Arginin neben Glykokoll und Alanin. J. Wohlgemuth (*Z. physiol. Chem.* **44**, (1905) 74 u. 428; *C.-B.* **1905** I, 1173 u. 1720). Tierversuche ergaben bei P-Vergiftungen eine hochgradige Verarmung an Glykogen der Leber

sowohl als auch an Gesamtglykogen. Daraus folgt ein Mehrverbrauch an Kohlehydrat im speziellen und zusammen mit dem vermehrten Eiweiß- und Fettumsatz ein Mehrverbrauch von Brennmaterial überhaupt. Bei der P-Vergiftung ist die Fettinfiltration der Leber ein Vorgang von reparatorischem Charakter. MOHR (*Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte* **1904** II, 34; *C.-B.* **1906** I, 694). In einer neutralen wss. Lsg. von P sterben alle Algen und niederen Tiere binnen 8 Stunden ab; wird die Lsg. auf das 4-fache verd., so ist erst nach 24 Stunden eine erhebliche Schädigung bei Algen und niederen Tieren zu beobachten. Der P ist also im Gegensatze zu seiner Wirkung auf höhere Tiere für diese Tiere kein sehr starkes Gift; dagegen gehen dieselben in einem W., unter dem P längere Zeit aufbewahrt wurde, und das O_3 und H_3PO_3 enthält, binnen kürzester Zeit zugrunde. Diese energische Wirkung ist also wohl kaum dem P, sondern in erster Linie den aus ihm gebildeten Prodd. zuzuschreiben. BOKORNY (*Chem. Ztg.* **1896**, 1022; *C.-B.* **1907** I, 395).

Terpentinöl eignet sich deshalb als Antidot gegen P-Vergiftung, weil sich P mit ihm zu einer unschädlichen Verb., der sog. terpentin-phosphorigen S. verbindet. H. KÖHLER u. SCHIMPF (*Dingl.* **199**, (1871) 510; *J. B.* **1871**, 242); s. auch JONAS (*Ann.* **34**, (1840) 238). Die Darreichung von fixiertem Terpentinöl hat keine antidotarische Wirkung auf den resorbierten Phosphor. V. PLAVEC.

Vgl. auch noch H. MEYER (*Arch. exp. Path.* **14**, (1881) 313; *J. B.* **1881**, 1061); J. BRILIANT (*Arch. exp. Path.* **15**, (1882) 439; *J. B.* **1882**, 1225); F. ROSENBAUM (*Arch. exp. Path.* **15**, (1882) 450; *J. B.* **1882**, 1201); M. NENCKI u. N. SIEBER (*Pflügers Arch.* **31**, (1883) 319; *J. B.* **1883**, 1430); W. PODWISSOTZKY JUN. (*C.-B.* **1888**, 1279; *J. B.* **1888**, 2442); ZIEGLER u. OBOLONSKY (*C.-B.* **1888**, 1472; *J. B.* **1888**, 2443); L. LEWIN (*Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **14**. (1904) 67; *C.-B.* **1904** I, 962); J. MEINERTZ (*Z. physiol. Chem.* **44**, (1905) 371; *C.-B.* **1905** I, 1720); A. J. WAKEMAN (*Z. physiol. Chem.* **44**, (1905) 335; *C.-B.* **1905** I, 1720); A. LANDAU (*Arch. exp. Path.* **52**, (1905) 271; *C.-B.* **1905** I, 619); C. VAN EIJK (*Chemisch Weekblad* **2**, (1905) 541; *C.-B.* **1905** II, 1039); H. GIDEON WELLS (*Z. physiol. Chem.* **45**, (1905) 412; *C.-B.* **1905** II, 1278); LAFAYETTE B. MENDEL u. HAROLD C. BRADLEY (*Am. J. of Physiology* **14**, (1905) 313; *C.-B.* **1905** II, 1367); P. LEHNKERING (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **12**, (1906) 132; *C.-B.* **1906** II, 899); E. ABDERHALDEN u. A. SCHITTENHELM (*Z. physiol. Chem.* **49**, (1906) 41; *C.-B.* **1906** II, 1449); BAHR u. P. LEHNKERING (*Viertelj. ger. Med. u. öffentl. Sanitätsw.* **32**, (1906) 123; *C.-B.* **1906** II, 1859).

II. Roter Phosphor. a) *Hellroter.* — Der hellrote P ist völlig ungiftig; nach der Verfütterung an Versuchstiere zeigen sich keine der typischen Erscheinungen der P-Vergiftung. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 981).

b) *Dunkelroter.* — Dunkelroter P ist nicht giftig. DE VRIJ (*Pharm. J.* **10**, (1851) 497; *J. B.* **1851**, 313). A. POSTANS (*Pharm. J.* [3] **5**, (1874) 363; *J. B.* **1874**, 224).

P. Verwendung. I. Gewöhnlicher Phosphor. — *Zur Zündholzfabrikation.* C. LESIMPLE (*Dingl.* **181**, (1866) 413; *J. B.* **1866**, 860). H. VOHL (*Jahresber. d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. Main* **1865/66**, 56; *J. B.* **1866**, 860). H. WAGNER (*Gewerbeblatt f. das Großherzogtum Hessen* **1867**, Nr. 30 bis 32; *Dingl.* **186**, (1867) 62; *J. B.* **1867**, 912). ESCACH (*Dingl.* **207**, (1873) 341; *J. B.* **1873**, 1033). A. SCHRÖTTER (HOFMANN, *Entw. d. chem. Industrie* 1. Abt. 219; *J. B.* **1876**, 1105). H. SCHWARZ (*Dingl.* **219**, (1876) 343; *J. B.* **1876**, 1105). A. KRIWANECK (*Dingl.* **202**, (1871) 391; *J. B.* **1871**, 1034). — Geschichtliches hierzu, vgl.: E. JENSCH (*Z. angew. Chem.* **1894**, 268; *C.-B.* **1894** I, 1130). — *Zur Darst. von Bronzen und zur Härtung von Metallen.* — Vgl. besonders F. A. GENTH (*J. Franklin Inst.* [3] **36**, (1858) 261; *Phil. Mag.* [4] **16**, (1858) 420; *C.-B.* **1859**, 481; *J. B.* **1858**, 646). G. MONTEFIORI-LEVY u. C. KÜNZEL (*Dingl.* **200**, (1871) 379; *J. B.* **1871**, 988). BAUSCHINGER u. STÖLZEL (*Dingl.* **218**, (1875) 372; *J. B.* **1875**, 1037). A. LISMANN (*Dingl.* **227**, (1878) 278; *J. B.* **1878**, 1109). J. GARNIER (*Compt. rend.* **91**, (1880) 331; *J. B.* **1880**, 1262). W. STAHL (*Dingl.* **262**, (1886) 272; *J. B.* **1886**, 2042; *Ber.* **19**, (1886) 852). F. OSMOND (*Compt. rend.* **104**, (1887) 985; *J. B.* **1887**, 2517). H. WARREN (*Chem. N.* **56**, (1887) 153; *J. B.* **1887**, 2498). N. KJELLBERG (*St. u. Eisen* **12**, (1893) 1011; *C.-B.* **1893** I, 181). JOHN STEVENSON JR. u. FRANK FRED. MARQUARD (*D. R.-P.* 146205 (1902); *C.-B.* **1903** II, 1152). F. WÜST u. P. SCHLÖSSER (*Staz. sperime agric. ital.* **24**, (1904) 1120; *C.-B.* **1904** I, 1351).

II. Roter Phosphor. a) *Hellroter.* — *Zur Streichholzfabrikation.* Der hellrote P läßt sich im Gegensatze zum dunkelroten P zu $KClO_3$-haltigen Sätzen bis zu 10% und mehr beimischen, ohne daß Explosionsgefahr eintritt; Hölzer mit verhältnismäßig hohem Gehalte an hellrotem P sind nicht explosiv und lassen sich an jeder Reibfläche glatt und leicht entzünden. Man kann also den giftigen gewöhnlichen P bei der Herstellung von solchen Zündhölzern durch Verwendung von ungiftigem, hellrotem P entbehren. CHEMISCHE FABRIK BETTENHAUSEN, MARQUART u. SCHULZ u. R. SCHENK (*D. R.-P.*

144456; *C.-B.* **1903** II, 860). MARQUART (*Verh. Ges. deutsch. Ntf. u. Ärzte* **1903** II, 104; *C.-B.* **1904** II, 1077).

b) *Dunkelroter. — Zur Zündholzfabrikation.* — Vgl. besonders: G. WILSON (*Pharm. J.* **17**, (1857) 410; *J. B.* **1857**, 97); W. JETTEL (*Dingl.* **195**, (1870) 369; *C.-B.* **1870**, 413; *J. B.* **1870**, 1129); A. SCHRÖTTER; H. SCHWARZ; TH. HUSEMANN (*Arch. Pharm.* [3] **15**, (1879) 518; *J. B.* **1879**, 1116); B. G. BENEDICT (*Österr. Pat. vom 6. November* **1881**; *J. B.* **1882**, 1411); A. SIEMENS (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 263; *C.-B.* **1906** I, 1480).

Q. Nachweis und Bestimmung des Phosphors. I. Gewöhnlicher Phosphor. a) *Nachweis.* α) Durch Phosphoreszenz. — J. E. SCHACHT (*Arch. Pharm.* [2] **66**, (1851) 165; *J. B.* **1851**, 613); A. LIPOWITZ (*Pogg.* **90**, (1853) 600; *J. prakt. Chem.* **61**, (1854) 126; *J. B.* **1853**, 641); K. GRAF (*Pharm. Viertelj.* **4**, (1855) 61; *J. B.* **1855**, 781); E. MULDER (*Scheik. Onderz., II. deel, 3. stuk, Onderz.*, 320; *J. B.* **1859**, 663); FRESENIUS u. NEUBAUER (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 336; *J. B.* **1862**, 564); JAHN (*Arch. Pharm.* [2] **112**, (1862) 22; *J. B.* **1862**, 565); JOUBERT (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1853; *J. B.* **1874**, 147); A. R. LEEDS (*Chem. N.* **40**, (1879) 70; *J. B.* **1879**, 1037).

β) Durch Reduktion von $AgNO_3$-Lsg. oder $AgNO_3$-Papier. — P. TASSINARI (*Cimento* **4**, (1856) 50; *J. B.* **1856**, 726); SCHERER (*Ann.* **112**, (1859) 214; *C.-B.* **1860**, 122; *J. B.* **1859**, 661); FRESENIUS u. NEUBAUER.

γ) Durch Oxydation zu H_3PO_4 durch konz. HNO_3 oder Cl oder Br bei Ggw. von W. und Nachweis der gebildeten H_3PO_4 (s. diese). FRESENIUS u. NEUBAUER (*Arch. Pharm.* [2] **112**, (1862) 22; *J. B.* **1862**, 564).

δ) Durch B. von Metallphosphiden aus Metallsalzlsgg. — C. LINTNER (*N. Repert.* **7**, (1859) 410; *Dingl.* **151**, (1859) 159; *J. B.* 1859, 663); L. HOFMANN (*Ann.* **125**, (1863) 121; *Z. Chem.* **1863**, 63; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 112; *C.-B.* **1863**, 511; *Pharm. Viertelj.* **12**, (1863) 544; *Bull. soc. chim.* **5**, (1863) 328); H. HUPPERT (*Ann.* **126**, (1863) 252; *Z. Chem.* **1863**, 415; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 464; *Bull. soc. chim.* **5**, (1863) 562; *J. B.* **1863**, 668); J. SPECHT (*Ann.* **126**, (1863) 373; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 464; *Bull. soc. chim.* **5**, (1863) 614; *J. B.* **1863**, 668); J. NICKLÈS (*J. Pharm.* [4] **9**, (1869) 101; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 71; *N. Jahrb. Pharm.* **31**, (1869) 313; *Arch. Pharm.* **189**, (1869) 250; *J. B.* **1869**, 858).

ε) Durch Ionisation. — R. SCHENCK u. E. SCHARFF (*Ber.* **39**, (1906) 1522; *C.-B.* **1906** I, 1775); E. SCHARFF (*Inaugural-Dissertation, Marburg,* **1907**).

ζ) Mikrochemischer Nachweis. — H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 125; *C.-B.* **1891** I, 804; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 588).

In Vergiftungsfällen. — 1. Durch Dest. mit W.-Dämpfen. — E. MITSCHERLICH (*J. prakt. Chem.* **66**, (1855) 238; *Dingl.* **139**, (1856) 286; *Arch. Pharm.* [2] **86**, (1855) 178; *C.-B.* **1856**, 113; *J. Pharm.* [3] **29**, (1856) 353; *J. B.* **1855**, 779). — 2. Durch Dest. im CO_2-Strom und Überführung in PH_3. L. DUSART (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1126; *Instit.* **1856**, 447; *C.-B.* **1857**, 107; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 378; *J. B.* **1856**, 724); BLONDLOT (*Compt. rend.* **52**, (1861) 1197; *J. Pharm.* [3] **40**, (1861) 125; *Dingl.* **163**, (1862) 200; *Pharm. Viertelj.* **10**, (1862) 214; *Répert. Chim. appl.* **3**, (1862) 399; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 129; *J. B.* **1861**, 821). — Betr. Modifikationen dieser Methoden s. besonders: J. E. DE VRIJ u. E. A. VAN DER BURG (*J. Pharm.* [3] **31**, (1857) 94; *J. B.* **1857**, 575); SCHERER (*Ann.* **112**, (1859) 214; *C.-B.* **1860**, 122; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 255; *J. B.* **1859**, 661). FR. HOFFMANN (*Arch. Pharm.* [2] **100**, (1859) 22; *Pharm. Viertelj.* **9**, (1859) 70; *Z. Pharm.* **1859**, 129; *J. B.* **1859**, 663); W. DANKWORTH (*Arch. Pharm.* [2] **104**, (1860) 168; *J. B.* **1860**, 618); L. GISEKE (*Arch. Pharm.* [2] **103**, (1860) 308; *J. B.* **1860**, 618); FRESENIUS u. NEUBAUER (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 336; *J. B.* **1862**, 564); R. OTTO (*Z. Chem.* **1866**, 733; *J. B.* **1866**, 786); ROUSSIN (*J. Chim. méd.* **1869**, 419; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 539; *J. B.* **1870**, 959); J. DALMON (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 132; *J. B.* **1871**, 895); C. NEUBAUER (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 132; *J. B.* **1871**, 896); H. HAGER (*Pharm. C.-H.* **1870**, 465; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 254; *J. B.* **1871**, 896); L. ENDERS (*Arch. Pharm.* [2] **147**, (1871) 263; *J. B.* **1871**, 896); O. SCHIFFERDECKER (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 279; *J. B.* **1872**, 894); A. VON BASTELAER (*N. Jahrb. Pharm.* **40**, (1873) 24; *Pharm. J.* [3] **4**, (1873) 322; *J. B.* **1873**, 919); M. BUCHNER (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 165; *J. B.* **1875**, 927); FISCHER u. J. MÜLLER (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 57; *Pharm. J.* [3] **6**, (1876) 1004; *J. B.* **1876**, 981); F. SELMI (*Ber.* **9**, (1876) 1127; *J. B.* **1876**, 982; *Ber.* **11**, (1878) 1691; *J. B.* **1878**, 1091); L. MEDICUS (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 127; *J. B.* **1880**, 1235); H. BECKURTS (*Arch. Pharm.* [3] **21**, (1883) 582; *J. B.* **1883**, 1541); K. POLSTORFF u. J. MENSCHING (*Ber.* **19**, (1886) 1763; *J. B.* **1886**, 1919); G. DENIGES (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, (1892) 594; *C.-B.* **1892** II, 548); J. v. D. HAGEN u. P. WOLTERING (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **5**, (1893) 335; *C.-B.* **1893** II, 1103); H. WEFERS BETTINK u. F. C. E. VON EMBDEN (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **5**, (1893) 335; *C.-B.* **1893** II, 1104); P. SPICA (*Boll. Chim. Farm.* **1895**, 2; *Ap. Ztg.* **10**, (1895) 99; *C.-B.* **1895** I, 562; *Pharm. C.-H.* **36**, (1895) 629; *C.-B.* **1895** II, 1095); H. NATTERMANN u. A. HILGER (*Forsch.-Ber. üb. Lebensm.*

u. ihre Bez. z. Hyg. **4**, (1897) 241; *C.-B.* **1897** II, 982); J. HABERMANN u. A. OESTERREICHER (*Z. anal. Chem.* **40**, (1901) 761; *C.-B.* **1902** I, 442); G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] **15**, (1902) 97; *C.-B.* **1902** I, 601); P. E. ALESSANDRI (*L'Orosi* **24**, (1901) 397; *C.-B.* **1902** I, 832); J. SCHINDELMEISER (*Z. öffentl. Chem.* **8**, (1902) 310; *C.-B.* **1902** II, 961); C. P. BEISTLE (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1903) 1093; *C.-B.* **1903** I, 196); H. C. SHERMAN (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1903) 1100; *C.-B.* **1903** I, 196); LUIGI SANTI (*Boll. Chim. Farm.* **41**, (1903) 777; *C.-B.* **1903** I, 197); BALLAND (*Compt. rend.* **136**, (1903) 332; *C.-B.* **1903** I, 672); W. STRAUB (*Münch. med. Wchschr.* **50**, (1903) 1145; *C.-B.* **1903** II, 317); D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **44**, (1905) 49; *C.-B.* **1905** I, 769).

Von älteren Methoden s. besonders; SCHACHT (*Arch. Pharm.* [2] **66**, (1851) 165; *J. B.* **1851**, 613); LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* [3] **6**, (1850) 206; *Pharm. C.-B.* **1850**, 360; *J. B.* **1850**, 590); v. GORUP-BESANEZ (*Repert. Pharm.* [3] **6**, (1850) 313; *J. B.* **1850**, 590); A. LIPOWITZ (*Pogg.* **90**, (1853) 600; *J. prakt. Chem.* **61**, (1854) 146; *Pharm. C.-B.* **1854**, 157; *J. B.* **1853**, 641).

Zusammenstellung der zum Nachweis des P in gerichtlichen Fällen vorgeschlagenen Methoden: H. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **112**, (1862) 1); FRESENIUS u. NEUBAUER (*Arch. Pharm.* [2] **112**, (1862) 22); *J. B.* **1862**, 564).

b) *Bestimmung.* — α) Durch Dest. in $AgNO_3$-Lsg. und Wägung des ausgeschiedenen Silbers. SCHERER (*Ann.* **112**, (1859) 214; *C.-B.* **1860**, 122; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 255; *J. B.* **1859**, 663).

β) Durch Oxydation zu H_3PO_4 und Bestimmung dieser. FRESENIUS u. NEUBAUER (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 336; *J. B.* **1862**, 566); TH. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **59**, (1864) 384; *Instit.* **1864**, 265; *Bull. soc. chim.* [2] **2**, (1864) 350; *J. Pharm.* [3] **46**, (1864) 354; *Chem. N.* **10**, (1864) 265; *C.-B.* **1865**, 330; *J. B.* **1864**, 692).

γ) *Spezielle Methoden. Im Aluminium.* — REGELSBERGER (*Z. angew. Chem.* **1891**, 442 u. 473; *C.-B.* **1891** II, 599; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 797).

Im Phosphorzinn, Bronzen und Phosphiden. — WALTHER HEMPEL (*Ber.* **22**, (1889) 2478; *C.-B.* **1889** II, 939); FELIX OETTEL (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 20; *C.-B.* **1896** I, 458); MAX H. WICKHORST (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 396; *C.-B.* **1897** II, 223); LÉON FRANCK (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 173; *C.-B.* **1898** II, 62); A. C. CHRISTOMANOS (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 305; *C.-B.* **1904** II, 1254); HJ. LIDHOLM (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 1452; *C.-B.* **1904** II, 1341); DINAN (*Monit. scient.* [4] **19**, (1905) 94; *C.-B.* **1905** I, 769); H. PROCTER SMITH (*Chem. N.* **91**, (1905) 89; *C.-B.* **1905** I, 901).

Im Eisen und Stahl. — S. besonders: KUDERNATSCH (*J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 499; *J. B.* **1847/48**, 943); ULLGREN (*J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 33; *Ann.* **80**, (1851) 352; *Pharm. C.-B.* **1851**, 801; *J. B.* **1851**, 616); H. STRUVE (*Bull. Acad. Pétersb.* **1**, (1860) 453; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 321; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 203; *Répert. Chim. pure* **2**, (1860) 313; *J. B.* **1860**, 619); J. SPILLER (*Chem. Soc. Quart. J.* [2] **4**, (1866) 148; *Z. Chem.* **1866**, 348; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 224; *C.-B.* **1866**, 732; *J. B.* **1866**, 786); V. TANTIN (*Chem. N.* **18**, (1868) 252; *J. B.* **1868**, 855); TH. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **66**, (1868) 1043; *Instit.* **1868**, 186; *Z. Chem.* **1868**, 567; *Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 473; *J. B.* **1868**, 856); J. HARGREAVES (*Chem. N.* **22**, (1870) 170; *J. B.* **1870**, 959); F. KESSLER (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 364; *J. B.* **1870**, 960; *Ber.* **4**, (1871) 11; *Dingl.* **199**, (1871) 20; *J. B.* **1871**, 896); K. MEINEKE (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 280; *J. B.* **1871**, 881; *Rep. anal. Chem.* **1886**, 303 u. 325; *J. B.* **1886**, 1919; *Z. angew. Chem.* **1888**, 68; *J. B.* **1888**, 2535); J. PARRY (*Am. Chemist* **4**, (1874) 257; *J. B.* **1874**, 985); H. UELSMANN (*Dingl.* **218**, (1875) 492; *J. B.* **1875**, 953); J. ALLEYNE (*Instit.* **1875**, 253; *J. B.* **1875**, 953); F. A. CAIRUS (*Am. Chemist* **7**, (1874) 215; *J. B.* **1876**, 982); BOUSSINGAUTH (*Dingl.* **223**, (1877) 72; *J. B.* **1877**, 1044); S. KERN (*Chem. N.* **35**, (1877) 1); W. GALBREITH (*Chem. N.* **35**, (1877) 43; *J. B.* **1877**, 1055); C. HOLTHOF (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 189; *Dingl.* **225**, (1877) 159; *Monit. scient.* [3] **7**, (1877) 1182; *J. B.* **1877**, 1055); C. STÖCKMANN (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 174; *Dingl.* **225**, (1877) 158; *J. B.* **1877**, 1056); E. RILEY (*Chem. Soc. Quart. J.* **33**, (1878) 104; *Chem. N.* **37**, (1878) 68; *J. B.* **1877**, 1049); A. BLAIR (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 122; *J. B.* **1879**, 1039); EGGERTZ (*Chem. N.* **42**, (1880) 87; *J. B.* **1880**, 1158); E. AGTHE (*Dingl.* **242**, (1881) 133; *J. B.* **1881**, 1170; *Chem. N.* **45**, (1882) 284; *J. B.* **1882**, 1274); J. O. ARNOLD (*Chem. N.* **43**, (1881) 147, 209 u. 256; *J. B.* **1881**, 1186); J. L. SMITH (*Chem. N.* **45**, (1882) 195; *J. B.* **1882**, 1274); A. TAMM (*C.-B.* **1882**, 766; *J. B.* **1882**, 1288; *Chem. N.* **49**, (1884) 208; *J. B.* **1884**, 1574); N. H. MÜHLENBERG u. TH. M. DROWN (*Dingl.* **246**, (1882) 237; *J. B.* **1882**, 1289); B. WRIGHT (*Dingl.* **246**, (1882) 238; *J. B.* **1882**, 1289); TH. M. DROWN u. P. W. SKINNER (*Am. Chem. J.* **4**, (1882) 1; *Dingl.* **246**, (1882) 238; *J. B.* **1882**, 1289); J. B. MACKINTOSH (*Dingl.* **246**, (1882) 240; *J. B.* **1882**, 1289; *Am. Chem. J.* **7**, (1885) 296; *J. B.* **1885**, 1912); E. F. WOOD (*Chem. N.* **52**, (1885) 279; *J. B.* **1885**, 1911; *Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 489; *J. B.* **1886**, 1919); W. KALMANN (*Monatsh.* **6**, (1885) 818; *J. B.* **1885**, 1911); M. A. VON REIS (*Rep. anal. Chem.* **1885**, 381;

J. B. **1885**, 1902; *St. u. Eisen* **9**, (1889) 1025; *C.-B.* **1890** I, 191; *St. u. Eisen* **10**, (1890) 1059; *C.-B.* **1891** I, 163); N. Huss (*Z. anal. Chem.* **25**, (1886) 319; *J. B.* **1886**, 1919); L. Mandeville Deane (*Chem. N.* **54**, (1886) 174; *J. B.* **1886**, 1932); P. Vorwerk (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 51; *J. B.* **1887**, 2405); F. Osmond (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, (1887) 745; *J. B.* **1887**, 2407); P. W. Skinner (*Chem. N.* **58**, (1888) 165; *J. B.* **1888**, 2535); L. S. Clymer (*C.-B.* **1888**, 556; *J. B.* **1888**, 2535); M. Ukena (*C.-B.* **1888**, 764; *J. B.* **1888**, 2535); Karl Bornmann (*Z. angew. Chem.* **1889**, 638; *C.-B.* **1890** I, 144); Gustav Weissmann (*Chem Ztg.* **13**, (1889) 1604; *C.-B.* **1890** I, 191); R. Fresenius u. E. Hintz (*Z. anal. Chem.* **29**, (1890) 28; *C.-B.* **1890** I, 1015; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 213); Galbraith (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **38**, (1890) 350; *C.-B.* **1890** II, 472); Mauermann (*St. u. Eisen* **11**, (1891) 238; *C.-B.* **1891** I, 603); C. Reinhardt (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 410; *C.-B.* **1891** I, 843; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 407); Metz (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 200; *C.-B.* **1891** I, 895; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 588); A. J. Rossi (*St. u. Eisen* **11**, (1891) 760; *C.-B.* **1891** II, 727; *St. u. Eisen* **11**, (1891) 927; *C.-B.* **1892** I, 180); Hanns von Jüptner (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **39**, (1891) 533; *C.-B.* **1892** I, 237); Robt. Hamilton (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 904; *C.-B.* **1892** I, 334); Wdowiszewski (*St. u. Eisen* **12**, (1892) 381; *C.-B.* **1892** II, 56; *St. u. Eisen* **13**, (1893) 430; *C.-B.* **1893** II, 142); R. Zimmermann (*St. u. Eisen* **12**, (1892) 524; *C.-B.* **1892** II, 131); James O. Handy (*J. Am. Chem. Soc.* **6**, (1892) 204; *C.-B.* **1892** II, 185); John Pattinson u. H. S. Pattinson (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, (1893) 119; *C.-B.* **1893** I, 710; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, (1893) 202; *C.-B.* **1893** II, 290; *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 443 u. 1022; *C.-B.* **1895** II, 252; **1896** I, 511); Frank L. Crobaugh (*J. Am. Chem. Soc.* **6**, (1892) 483; *C.-B.* **1893** I, 131); L. Schneider (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **41**, (1893) 15; *C.-B.* **1893** I, 365); A. Carnot (*Compt. rend.* **116**, (1893) 106; *C.-B.* **1893** I, 502; *Ber.* **26**, (1893), Ref. 102; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 340; *C.-B.* **1893** II, 147); A. Campbell Stark (*Pharm. J.* **52**, (1893) Nr. 1185, 757; *C.-B.* **1893** I, 795); Dudley u. Pease (*J. Am. Chem. Soc.* **7**, (1893) 108; *C.-B.* **1893** I, 957; *J. Am. Chem. Soc.* **15**, (1894) 519; *C.-B.* **1894** I, 105; *J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 217 u. 224; *C.-B.* **1894** II, 1012); Parry u. Morgan (*Chem. N.* **67**, (1893) 149; 161 u. 175; *C.-B.* **1893** I, 1046; *Chem. N.* **67**, (1893) 295 u. 307; *C.-B.* **1893** II, 292); W. Macfarlane u. A. Wilson (*St. u. Eisen* **13**, (1893) 478; *C.-B.* **1893** II, 145); Charles Baskerville (*J. Analyt. and Appl. Chem.* **7**, (1893) 194; *C.-B.* **1893** II, 147); Otto Pettersson u. August Smith (*St. u. Eisen* **13**, (1893) 337; *C.-B.* **1893** II, 149; *Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 385; *C.-B.* **1893** II, 496; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 825); Oscar Textor (*J. Analyt. and Appl. Chem.* **7**, (1893) 279; *C.-B.* **1893** II, 337); J. Spüller u. S. Kalmann (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 538; *C.-B.* **1893** II, 982; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 947); O. S. Doolittle u. Alban Eavenson (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 234; *C.-B.* **1894** I, 1012); W. A. Noyes u. E. D. Frohman (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 553; *C.-B.* **1894** II, 535); Liebrich (*St. u. Eisen* **1894**, 1028; *C.-B.* **1895** I, 234); P. Bénazet (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1083; *C.-B.* **1895** I, 235); G. Auchy (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 170; *C.-B.* **1896** I, 725; *J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 955; *C.-B.* **1897** I, 78); Otto Herting (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 138; *C.-B.* **1897** I, 665; *St. u. Eisen* **1897**, 1005; *C.-B.* **1898** I, 219); Maurice Lucas (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 144; *C.-B.* **1897** I, 435); Leopold Schneider (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **45**, (1897) 326 u. 344; *C.-B.* **1897** II, 385); Charles T. Mixer u. Howard W. Dubois (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 614; *C.-B.* **1897** II, 635); Julius Ohly (*Chem. N.* **76**, (1897) 200; *C.-B.* **1897** II, 1058; *Chem. Ztg.* **21**, (1897) 939; *C.-B.* **1898** I, 141); R. W. Mahon (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 792; *C.-B.* **1897** II, 1157; *J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 429; *C.-B.* **1898** II, 313); Fred Ibbotson u. Harry Brearley (*Chem. N.* **82**, (1900) 55; *C.-B.* **1900** II, 643; *Chem. N.* **83**, (1901) 122; *C.-B.* **1901** I, 912); U. Antony (*Gazz. chim. ital.* **31**, (1901) II, 274; *C.-B.* **1901** II, 1177); K. Ramorino (*St. u. Eisen* **22**, (1902) 386; *C.-B.* **1902** I, 1132); L. Fricke (*St. u. Eisen* **26**, (1906) 279; *C.-B.* **1906** II, 978).

Im Kupfer. — J. Löwe (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 516; *J. B.* **1882**, 1297).

Im Phosphoröl. — Seyda (*Z. f. öffentl. Chem.* **3**, (1897) 13; *C.-B.* **1897** I, 560); C. Louise (*Compt. rend.* **129**, (1899) 394; *C.-B.* **1899** II, 594); Konrad Stich (*Wien. klin. Wchschr.* **14**, (1901) 177; *C.-B.* **1901** I, 798); Adolf Fränkel (*Pharm. Post* **34**, (1901) 117; *C.-B.* **1901** I, 912); P. Muckerji (*Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 72; *C.-B.* **1901** I, 1064); Henrik Enell (*Pharm. Ztg.* **50**, (1905) 601; *C.-B.* **1905** II, 570); E. Rupp (*Pharm. Ztg.* **50**, (1905) 621; *C.-B.* **1905** II, 706).

In organischen Verbindungen. — Mulder (*Scheik. Onderz.* **4**, (1848) 383; *J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 282; *Repert.* [2] **48**, (1848) 36; *J. B.* **1847/48**, 946); L. Carius (*Ann.* **116**, (1860) 1; *Verhandl. d. naturhistor.-med. Vereins zu Heidelberg* **2**, (1860) 49; *Z. Chem.* **1860**, 757; *C.-B.* **1860**, 1002; *Ann. Chim. Phys.* [3] **60**, (1860) 497; *Répert. Chim. pure* **3**, (1860) 95; *J. B.* **1860**, 668); L. Mitscherlich (*Ber.* **6**, (1873) 1000; *J. B.* **1873**, 948); G. Brügelmann (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 1; *J. B.* **1876**, 974; *Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 1 u. 24; *J. B.* **1877**, 1049); O. Hehner (*Analyst* **1885**, 217; *J. B.* **1885**, 1981); C. F. Cross u. E. J. Bevan (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 889; *J. B.* **1888**, 2561); Ch. Marie (*Compt. rend.* **129**, (1899) 766; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 44; *C.-B.* **1900** I, 62); J. Weirich u. G. Ortlieb

(*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 153; *C.-B.* **1904** I, 840); J. Katz (*Arch. Pharm.* **242**, (1904) 121; *C.-B.* **1904** I, 1031); Fritz v. Konek (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 886; *C.-B.* **1904** II, 472); C. Monthulé (*Ann. chim. anal. appl.* **9**, (1904) 308; *C.-B.* **1905** II, 853); M. Siegfried u. E. Singewald (*Z. f. Unters. Nahr.-Genußm.* **10**, (1905) 521; *C.-B.* **1906** I, 94).

In tierischen und pflanzlichen Geweben. — A. B. Macallum (*Proc. Roy. Soc.* **63**, (1898) 467; *C.-B.* **1898** II, 582); Berthelot (*Compt. rend.* **128**, (1899) 17; *C.-B.* **1899** I, 376).

In Zündhölzern. — L. Vignon (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1449; *C.-B.* **1905** II, 166; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 805); C. Bender (*Chem. Ind.* **28**, (1905) 679; *C.-B.* **1906** I, 99); L. Aronstein (*Chemisch Weekblad* **3**, (1906) 283 u. 493; *C.-B.* **1906** I, 1906; II, 977); C. Van Eijk (*Chemisch Weekblad* **3**, (1906) 367 u. 623; *C.-B.* **1906** II, 358; II, 1583); *Rundschreiben* des Reichskanzlers (Reichsamt des Innern) an die Bundesregierungen, betr. d. Anweisung für d. chem. Unters. v. Zündwaren auf einen Gehalt von weißem oder gelbem Phosphor (*Veröffentl. Kais. Gesundh.-Amt* **31**, (1907) 146; *C.-B.* **1907** I, 1290).

II. Roter Phosphor. *Wertbestimmung des roten Phosphors.* — R. Fresenius u. E. Luck (*Z. anal. Chem.* **4**, (1872) 63; *J. B.* **1872**, 894).

III. Trennung von gewöhnlichem und rotem Phosphor. — Fresenius u. Luck; Petermann (*Bull. Assoc. belge des chim.* **7**, (1893/94) 275); A. Siemens (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **24**, (1906) 264; *C.-B.* **1906** II, 1084).

PHOSPHOR UND WASSERSTOFF.

Fester Phosphorwasserstoff.

Paul Thénard. *Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, (1845) 5; *Ann.* **55**, (1845) 27.
Le Verrier. *Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 174; *Ann.* **18**, (1836) 333.
R. Schenck. *Ber.* **36**, (1903) 991; *C.-B.* **1903** I, 1071. — *Ber.* **36**, (1903) 4202; *C.-B.* **1904** I, 247.
R. Schenck u. E. Buck. *Ber.* **37**, (1904) 915; *C.-B.* **1904** I, 1127.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

P. Thénard. *Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, (1845) 5; *Ann.* **55**, (1845) 27.
Gattermann u. Hausknecht. *Ber.* **23**, (1890) 1174; *C.-B.* **1890** II, 4.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff.

H. Davy. *Schw.* **1**, (1811) 481; *Gilb.* **35**, (1810) 288. — *Schw.* **1**, (1811) 484; *Gilb.* **36**, (1810) 184; *Phil. Trans.* **1812**, 405; *Schw.* **7**, (1813) 494; *Gilb.* **46**, (1814) 273. — *Phil. Trans.* **1818**, 316; *Ann. Phil.* **13**, (1813) 210; *Schw.* **30**, (1820) 294; *N. Tr.* **3** II, 405.
Dulong. *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 141; *Schw.* **18**, (1816) 164. — *Mém. d'Arcueil.* **3**, 421.
Berzelius. *Gilb.* **53**, (1816) 393; **54**, (1816) 31.
Wöhler. *Pogg.* **17**, (1829) 179. — *Ann.* **45**, (1843) 249.
H. Rose. *Pogg.* **6**, (1826) 199; **8**, (1826) 191; **14**, (1828) 183; **24**, (1832) 109 u. 295; **32**, (1834) 467; **46**, (1839) 633.
P. Thénard. *Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, (1845) 5; *Ann.* **55** (1845) 27.
Dumas. *Ann. Chim. Phys.* **31**, (1826) 113; *N. Tr.* **13** I, 145.
Le Verrier. *Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 174; **65**, (1837) 257; *Ann.* **27**, (1838) 167; *J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 18.
Thomson. *Ann. Phil.* **8**, (1816) 87; *Schw.* **18**, (1816) 357. — *Ann. Phil.* **15**, (1820) 227; **16**, (1820) 262; **17**, (1821) 10; **18**, (1821) 120; **24**, (1824) 203 u. 247.
Buff. *Schw.* **57**, (1829) 449; *Pogg.* **16**, (1829) 363.
Raymond. *Scher. J.* **5**, 389.
Dalton. *Ann. Phil.* **11**, (1818) 7; *Schw.* **24**, (1818) 325.
Gengembre. *Crell. Ann.* **1789**, 1, 450.
Kirwan. *In s. phys.-chem. Schriften* **3**, 96.
Berthollet. *Scher. J.* **5**, 396.
Houton Labillardiere. *Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 304; *Schw.* **21**, (1817) 100.
Vauquelin. *Ann. Chim. Phys.* **25**, (1824) 401.
Graham. *Phil. Mag. J.* **5**, (1834) 401; *J. prakt. Chem.* **3**, (1834) 400; *Ann.* **13**, (1835) 141.

Übersicht: A. Allgemeines, S. 53. — B. P_3H (?), S. 53. — C. P_4H_2, bzw. $P_{12}H_6$, fester Phosphorwasserstoff, S. 53. — D. P_2H_3 (?), kristallinischer Phosphorwasserstoff (?), S. 56. — E. P_2H_4, flüssiger Phosphorwasserstoff, S. 56. — F. PH_3, gasförmiger Phosphorwasserstoff (Spezialübersicht im Text), S. 58.

A. *Allgemeines.* — Roter P hält mit großer Begierde H okkludiert. H. Brereton Baker u. H. B. Dixon (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1888) 1; *J. B.* **1888**, 465). — Bringt man ein wenig roten P in einer Glasröhre mit H zusammen, so entweicht bei gewöhnlicher Temp. nur reiner, fast geruchloser H, beim Erhitzen aber bilden sich PH_3, P_4H_2 und P_2H_4. Retgers (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 266; *Ber.* **27**, (1894) Ref. 864; *C.-B.* **1894** II, 772; *Naturw. Rdsch.* **1895**, 384; *Pharm. C.-H.* **36**, (1895) 633; *C.-B.* **1895** II, 1066); hierbei bildet sich kein PH_3, denn das austretende Gas vermag mit HJ nicht zu PH_4J zusammenzutreten, es entweichen beim Erhitzen von rotem P im H- wie im N- oder CO_2-Strome nur P-Dämpfe, die sich an der Luft entzünden. Vandevelde (*Bull. Acad. Belg.* [3] **29**, (1895) 400; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 905).

Elektromotorische Kraft der H-P-Kette bei 13.6°: 0.168 Volt. Die P-Elektrode ist negativ gegen die H-Elektrode. Schenck (*Ber.* **36**, (1903) 995).

B. P_3H? — Bildet sich nach Commaille (*Compt. rend.* **68**, (1869) 263; *C.-B.* **1869**, 582; *J. B.* **1869**, 234) bei der Einw. von wss. NH_3 auf gewöhnlichen, nicht auf roten P. — Mit wss. NH_3, D. 0.93, übergossener P wird am Lichte unter Entw. von H und PH_3 in P_3H umgewandelt, wobei er sich durch seine ganze M. schwarz färbt. (In verd. NH_3, D. 0.971, wird der P unter schwacher Gasentw. zerreiblich, blättrig düstergelb, mit bronzegrüner Haut bedeckt, nach dem Zerreiben grünlichgelb.) Das Prod. raucht und leuchtet nicht an der Luft, ändert am Lichte oder in W. von 95° seine Farbe nicht und schmilzt in letzterem nicht. Es entzündet sich nicht beim Reiben und kann daher trocken gepulvert werden. Es enthält im Mittel 0.994% H, ber. für P_3H: 1.03%.

Beim Kochen mit W. entwickelt es kein Gas, aber etwas weißen Rauch; das abdestillierte W. reagiert kaum merklich alkalisch, das zurückbleibende schwach sauer. — Konz. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht ein; beim Kochen löst es P_3H unter B. von P_4S_6 und Abscheidung von S. — HNO_3 greift es schon in der Kälte lebhaft, aber ohne Entzündung an. — K. konz. KOH bewirkt bald aufhörende Gasentw.; beim Erhitzen entwickelt sich wieder H mit P-Dampf. — BaO entwickelt beim Erhitzen kein NH_3. — Beim Zusammenreiben mit $KClO_3$ entsteht heftige Explosion. — Aus $CuSO_4$-Lsgg. fällt es schwarzes Kupferphosphid, aber kein metallisches Cu. — Beim Erhitzen mit fein verteiltem Ag bilden sich schwarzes Silberphosphid und Wasserstoff. Commaille.

Nach Blondlot (*J. Pharm.* [4] **9**, (1869) 9; *Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 350) entsteht bei der Einw. von NH_3 auf gewöhnlichen P roter P. — Nach Flückiger (*Pharm. Viertelj.* **12**, (1863) 321; *J. B.* **1863**, 173) bildet wss. NH_3 beim Erhitzen mit gewöhnlichem P (auf roten wirkt es nicht ein) PH_3 und *„Phosphoroxydammoniak"*; alkoh. NH_3 bewirkt an den Wänden der Röhre Absatz einer tiefschwarzen metallischen Haut von Phosphoroxydammoniak, die durch kochende H_2SO_4 und KOH nicht angegriffen wird.

C. P_4H_2, *bzw.* $P_{12}H_6$. *Fester Phosphorwasserstoff.* I. *Bildung.* — a) Bei der Zers. von Calciumphosphid durch HCl oder H_2O. P. Thénard; H. Rose (*Pogg.* **12**, (1828) 549); Schenck. — b) Bei der Zers. von P_2H_4 durch Licht, HCl, flüchtige Chloride und viele andere, namentlich pulverförmige Körper. P. Thénard. — c) Aus PH_3. α) Bei der Einw. von Licht, Le Verrier, von den unter b) aufgeführten Agentien oder von etwas mit CO_2 gemischter Luft auf selbstentzündlichen PH_3 oder vielmehr auf den darin enthaltenen P_2H_4. P. Thénard. — β) Bei der Zers. des selbstentzündlichen PH_3 bei 10° bis 12° nach: $PH_3 + 5P_2H_4 + 18O = PH_3 + 6H_3PO_3 + P_4H_2$. D. Amato (*Gazz. chim. ital.* **14**, (1884) 58; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 558; *J. B.* **1884**, 307). — γ) Unter dem Einfluß dielektrischer Überströmung nach: $4PH_3 = 5H_2 + P_4H_2$. Berthelot (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1360; *J. B.* **1876**, 132; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, (1876) 101; *J. B.* **1876**, 165). — δ) Bei Einw. von mit CO_2 gemischtem Cl-Gas auf überschüssigen PH_3. Le Verrier. — ε) Bei der Einw. von PCl_3. de Wilde (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, (1882) 771; *Ber.* **16**, (1883) 216; *J. B.* **1883**, 323). — ζ) Bei der Einw. von PCl_3 oder von PBr_3. Besson (*Compt. rend.* **111**, (1890) 972; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 67; *C.-B.* **1891** I, 253). — η) Bei der Einw. von Si_2Cl_6 selbst noch bei —10° unter

lebhafter Reaktion. Besson (*Compt. rend.* **110**, (1890) 516; *C.-B.* **1890** I, 790; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 274). — d) Beim Erhitzen einer Mischung von HPO_3 und H_3PO_3 auf 120° scheidet sich ein orangegelb gefärbter Nd. ab, welcher in einigen Augenblicken die ganze M. erfüllt und sämtliche Eigenschaften des P_4H_2 besitzt. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 110; *J. B.* **1886**, 349). — e) Bei der Zers. von P_2J_4 durch Wasser. (?) Heißes W. bewirkt unter Entw. von nicht selbstentzündlichem PH_3 die Zers. sogleich, k. W., welches das P_2J_4 klar löst, erst allmählich; wahrscheinlich nach: $20 PJ_2 + 45H_2O = 2P_2H + 2PH_3 + 3H_3PO_4 + 11H_3PO_3 + 40HJ$; die Ausbeute beträgt 1.9 bis 2.3% des P_2J_4. Rüdorff (*Pogg.* **128**, (1866) 463; *J. B.* **1866**, 114). — Nach Hittorf bildet sich hierbei roter P. (Vgl. S. 12). — f) Beim Erhitzen von H_3PO_3 mit P_4O_6. L. Amat (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 358; *C.-B.* **1892** I, 147). — g) Betr. der vermeintlichen B. aus rotem P und H, vgl. Allgemeines, S. 53. — h) Neben PH_3 und anderen Prodd. bei der Einw. von PCl_3 auf PH_4J. de Wilde (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, (1882) 774; *Ber.* **16**, (1883) 217; *J. B.* **1883**, 324). — i) Bei der Einw. von Cl auf PH_4J entsteht ein in W. unl. roter Körper, welcher ein Gemenge von P_4H_2 mit rotem P ist. J. C. Cain (*Chem. N.* **70**, (1894) 71; *C.-B.* **1894** II, 648).

II. *Darstellung.* a) *Aus Calciumphosphid.* — α) Man löst Calciumphosphid bei Luftabschluß in h. konz. HCl, wäscht den nach Beendigung der Gasentw. verbleibenden unl. Rückstand und trocknet ihn im Vakuum. Wahrscheinlich entsteht zuerst P_2H_4, das sich bei Ggw. von HCl sofort in P_4H_2 und PH_3 zersetzt. P. Thénard. — S. auch Croullebois (*Compt. rend.* **78**, (1874) 496; *J. B.* **1874**, 13). — β) Man bedeckt den Boden einer starkwandigen Saugflasche mit Stücken von Phosphorcalcium und läßt W. unter Einleiten von CO_2 zutropfen; das hierbei gebildete Gas leitet man durch zwei mit konz. HCl gefüllte Flaschen, in welchen sich der zunächst gebildete P_2H_4 zersetzt und P_4H_2 sich als gelber Nd. ausscheidet. Nach dem Verdünnen der HCl filtriert man das Prod., wäscht es gut mit W. und kocht es nochmals mit A. aus; dann saugt man es ab und trocknet es entweder über konz. H_2SO_4 im Vakuumexsikkator oder über P_2O_5 im Vakuum bei 100°. Schenck. — Durchschnittlich liefert 1 kg Calciumphosphid 2.8 g P_4H_2. Schenck.

b) *Aus* PH_3. — α) Man leitet selbstentzündlichen PH_3 mittels eines weiten Rohres in konz. HCl. P. Thénard. L. Amat. — β) PH_3, durch mäßiges Erhitzen von P mit Kalkbrei erhalten, über ausgekochtem, noch w. W. aufgefangen und in Flaschen, deren Hals sich unter W. befindet, dem lebhaften Tageslichte ausgesetzt, scheidet gelbe Flocken ab, welche, sobald sie nicht mehr zunehmen und das Gas seine Leichtentzündlichkeit verloren hat, gesammelt und vom darüberstehenden W. durch Dekantieren desselben und Trocknen unter 50° befreit werden. Wirkt Sonnenlicht ein, so ist der Absatz weniger schön gelb. Le Verrier. — γ) Leitet man ein Gemenge von gleichen Vol. Cl und CO_2 in überschüssiges PH_3, so entsteht derselbe Absatz; jedoch so fein verteilt, daß er sich nicht sammeln läßt; reines Cl bewirkt eine zu hohe Temp. und dadurch Absonderung von reinem Phosphor. Le Verrier.

c) Man erhitzt im CO_2-Strome ein Gemenge von H_3PO_3 und P_2O_3 zunächst auf 100°, dann vorsichtig weiter auf dem Sandbade, wäscht das gelbgefärbte Prod. mit W. bis zur neutralen Rk. und trocknet es im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. L. Amat.

III. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Allgemeines, Farbe, Geruch, Geschmack.* — Das reine und frisch bereitete Prod. ist kanariengelb und geruchlos, P. Thénard, grüngelb, riecht nach Phosphor, geschmacklos, Le Verrier, ein leichtes, hellgelbes Pulver. Schenck. — P_4H_2 ist eine schwache, einbasische

S., deren Salze durch W. eine Zers. erleiden. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 4205). — Ist schwerer als Wasser. LE VERRIER.

b) *Bildungswärme.* — $(P_2,H) = 66700$ Kal. J. OGIER (*Compt. rend.* **87**, (1878) 210; *C.-B.* **1878**, 618; *J. B.* **1878**, 98). — $P_2 + H = P_2H$ .... + 17700 Kal. J. OGIER (*Compt. rend.* **89**, (1879) 707; *Bull. soc. chim.* [2] **32**, (1879) 485; *J. B.* **1879**, 119). — 4P (weiß) + 2H = P_4H_2 (fest) .... + 35.4 Kal. J. OGIER (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 16; *J. B.* **1880**, 113).

c) *Löslichkeit.* — Unl. in W. und A., LE VERRIER, in keiner Fl. außer in P_2H_4 ohne Zers. löslich. P. THÉNARD. — Löst sich in fl., gewöhnlichem P mit intensiv gelber Farbe auf. R. SCHENCK u. E. BUCK. — Der P besitzt ein zwar nicht großes, aber zu kryoskopischen Bestimmungen gerade völlig hinreichendes Lösungsvermögen. E. BUCK (*Inaugural-Dissertation, Marburg,* **1904**, 54).

d) *Mol.-Gew.* — Aus der Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. in P bei Ggw. von Naphthalin ergeben sich die Werte 360, 369, 375, also ist das Mol.-Gew. das dreifache von P_4H_2 (ber. 126), nämlich $P_{12}H_6$ (ber. 379). R. SCHENCK u. E. BUCK. E. BUCK.

e) *Verhalten am Licht.* — Unter ausgekochtem W. dem Sonnenlichte ausgesetzt verschwindet er allmählich durch Zers. von W. unter Entw. von H und B. von Säure. LE VERRIER.

IV. *Chemisches Verhalten.* a) *Verhalten beim Erhitzen.* — Das gelbe Pulver, welches sich nach H. ROSE bei der Zers. des Kaliumphosphids durch W. abscheidet, kommt erst bei einer Temp. in Fluß, bei welcher P sublimiert, und entwickelt dabei Wasserstoff. MAGNUS (*Pogg.* **17**, (1829) 527). — Zerfällt im CO_2-Strome erst über 175° in H und P. Entzündet sich an der Luft erst über 140° bis 150°, je nach seiner Verteilung. LE VERRIER. — Beim Erhitzen in einer H-Atmosphäre beginnt es sich noch unter dem Kp. des P zu zersetzen, färbt sich orangerot und entwickelt PH_3; bei stärkerem Erhitzen destilliert P, die M. färbt sich schwarzgrau und verschwindet zuletzt gänzlich. Entzündet sich durch einen Schlag mit dem Hammer auf dem Amboß oder durch Erhitzen auf 100°. — Schon beim Trocknen im Vakuumrohre über P_2O_5 findet bei 100° partielle Zers. statt. SCHENCK. — Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bis auf 215° nach: $3P_4H_2 = 2PH_3 + 10P$. — 0.4965 g P_4H_2 gaben 0.063 g PH_3 und 0.3045 g Rückstand; der Verlust von 0.009 g = 2% ist wahrscheinlich der Verflüchtigung einer geringen Menge von P zuzuschreiben. L. AMAT.

b) *Gegen Säuren.* — H_2SO_4, die Säuren des Chlors, HNO_3 zersetzen augenblicklich. P. THÉNARD. — Ein Tropfen konz. HNO_3 entzündet das Prod. unter B. einer langen Flamme; verd. HNO_3 löst es bei 30° bis 40°. LE VERRIER.

c) *Gegen* NH_3 *und Piperidin.* — P_4H_2 wird durch NH_3 nicht gefärbt, erst bei mehrtägigem Stehen mit NH_3 im Sonnenlicht tritt eine schwache Bräunung der Sbst. ein, welche wahrscheinlich durch eine Zers. bedingt ist. Sehr viel energischer ist die Einw. von w. 10%iger Piperdinlsg.; beim Kochen erfolgt B. von PH_3 und H_3PO_2, daneben aber entsteht eine schwarzgefärbte Sbst., welche im Aussehen und Verhalten mit der aus hellrotem P erhaltenen (S. 39) durchaus übereinstimmt, aber sehr empfindlich gegen kleine Feuchtigkeitsmengen ist und 81.15% P enthält. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 991). Die Trockenheit des Piperidins hat einen eminenten Einfluß auf die Zers. des schwarzen Prod. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 4204). — Vgl. Piperidinsalz des Phosphorwasserstoffs.

Daß keinerlei Schwarzfärbung auftritt, wenn man P_4H_2 mit starkem NH_3 übergießt, scheint auf Geschwindigkeitsphänomene zurückzuführen zu sein. Wenn man nämlich eine Mischung von P_4H_2 und starkem 25%igen NH_3

ein paar Minuten in lauwarmes W. einstellt, so tritt auch hier infolge der Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit Dunkelfärbung ein. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 4206).

d) *Gegen Cl und Chloride.* — Cl, ebenso PCl_5 wirken augenblicklich zersetzend; PCl_3, $SnCl_4$ und $TiCl_4$ wirken nicht ein; wss. Cl bildet H_3PO_4 und HCl. P. THÉNARD. — Cl bildet PCl_5 und HCl. LE VERRIER.

e) *Gegen KOH.* — Alkoh. KOH löst ihn unter Entw. von H-haltigem PH_3 zu einer roten Fl., die mit W. einen schmutziggelben Nd., mit Säuren LE VERRIERS gelbes Phosphoroxydhydrat gibt, und für sich bei gewöhnlicher Temp. nach einigen Stunden, beim Erwärmen sogleich entfärbt wird und fast reinen H und Hypophosphite gibt, P. THÉNARD; MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, (1900) 58; *C.-B.* **1900** I, 164); beim Einfiltrieren in k. verd. HCl gibt die rote Lsg. einen Nd. von P_4O nach: $P_4H_2 + H_2O = P_4O + 2H_2$. MICHAELIS u. PITSCH. Alkoh. KOH löst ihn mit roter Farbe nach: $P_4H_2 + KOH = P_4H.OK + H_2$; aus der Lsg. scheidet $CH_3.COOH$ festes $P_4H.OH$ (s. dieses) ab. B. FRANCKE (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, (1887) 341; *Ber.* **20**, (1887) Ref. 358; *J. B.* **1887**, 422).

f) *Gegen Salze und Oxyde.* — Mit $KClO_3$ verpufft das Prod. heftig durch Schlag oder schwaches Erhitzen; mit Ag_2O und gefälltem HgO verpufft es durch einen Schlag schwächer, mit CuO beim Erhitzen oft außerordentlich heftig. Aus $CuSO_4$-Lsg. fällt es schwarzes Kupferphosphid und metallisches Cu. P. THÉNARD. — Es wird durch Cu- und Ag-Salze zersetzt. LE VERRIER.

	Berechnet von THÉNARD	THÉNARD Gefunden Mittel	Berechnet von SCHENCK	SCHENCK Gefunden (1)	(2)
4P	98.58	98.409	98.41	98.10	
2H	1.42	1.591	1.58	1.30	1.53
P_4H_2	100.00	100.000	99.99	99.40	

	Berechnet von L. AMAT	L. AMAT Gefunden Nach c)		Nach b, α)
4P		98.3	98.1	
2H	1.59			1.55
P_4H_2				

Die einzelnen Analysen von THÉNARD sind nicht angegeben. — LE VERRIER hatte die Zus. PH gefunden. — 1) bei 100°, 2) bei gewöhnlicher Temp. getrocknet. SCHENCK.

Der durch Behandlung des Rückstandes von der Darst. des selbstentzündlichen PH_3 mit HCl erhaltene blattgrün gefärbte Phosphorwasserstoff scheint dieselbe Zus. wie der gelbe zu haben. Durch langes Kochen mit HCl verändert er seine Farbe und seine Eigenschaft nicht. Gegen alkoh. KOH und beim Erhitzen verhält er sich wie das gelbe Prod., hinterläßt aber dabei einen Rückstand von H_3PO_4. P. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, (1845) 5).

D. P_2H_3(?). *Kristallinischer Phosphorwasserstoff* (?). — G. JANSSEN (*Répert. Chim. appl.* **3**, 393) will beim Kochen von P mit Kalkmilch einen, in übereinandergelagerten hexagonalen Prismen kristallisierten, sehr explosiven Phosphorwasserstoff erhalten haben, der sich bei der geringsten Erhöhung der Temp. in P_4H_2 und P_2H_4 zersetzen soll.

E. P_2H_4. *Flüssiger Phosphorwasserstoff.* I. *Bildung.* — a) Bei der Zers. des Calciumphosphids durch Wasser. P. THÉNARD. Der durch Einw. von P-Dampf auf rotglühendes CaO entstandene Körper hat die Zus. $Ca_2P_2O_7 + 5CaP$. Bei der Einw. von W. findet zunächst wahrscheinlich die Umsetzung: $5CaP + 5H_2O = 5CaO + 5PH_2$ statt; PH_2 zersetzt sich meist weiter nach: $4PH_2 = 3PH_3 + PH_2$; der kleine, unzersetzt gebliebene Anteil von PH_2 verdampft im PH_3-Gase, welches er dadurch selbstentzündlich macht, und kann nur durch Abkühlen desselben gewonnen werden. Nach dieser Bildungs- und Zersetzungsweise läßt sich vermuten, daß seine wirkliche Zus. nicht PH_2, sondern P_5H_{10} ist. P. THÉNARD. — b) Bei der Einw. von CH_3COCl auf H_3PO_2 in einer Neben-Rk. vielleicht nach: $4H_3PO_2 = H_3PO_4 + H_3PO_3 + H_2O + P_2H_4$. MICHAELIS u. PITSCH

(*Ann.* **310**, (1900) 62; *C.-B.* **1900** I, 164). — c) Betr. der B. aus rotem P und H vgl. Allgemeines, S. 53.

II. *Darstellung aus Calciumphosphid.* — Man fügt in den mittleren Tubus einer dreihalsigen WOULF'schen Flasche eine 0.01 m weite Glasröhre, so daß sie fast bis auf den Boden reicht. In den zweiten Tubus wird eine zweimal rechtwinkelig gebogene Glasröhre befestigt, die in W. taucht und als Sicherheitsröhre dient. In den dritten wird eine U-förmige Röhre gesteckt, welche in eine Kältemischung eintaucht. Der aus der Kältemischung hervorragende Teil ist in einen wenig spitzen Winkel gebogen und nahe am Ende an zwei nicht weit voneinander entfernten Stellen ausgezogen. Man füllt dann die Flasche zu $^2/_3$ mit W., stellt sie in ein 60° bis 70° warmes Wasserbad, verschließt die zuletzt erwähnte Röhre und wirft durch die mittlere einige Stückchen Phosphorcalcium in die Flasche. Das entwickelte Gas entzündet sich und treibt die Luft aus der Sicherheitsröhre aus. Man öffnet nun die U-förmige Röhre und bringt ungefähr 30 g Phosphorcalcium allmählich in die Flasche; nach einigen Minuten sieht man Tropfen sich in dem Teile der Röhre sammeln, welcher der Flasche am nächsten ist. Die Operation muß nach 15 oder 30 Minuten unterbrochen werden, da sich neben dem Phosphorwasserstoff auch Eis in der Röhre sammelt und sie oft verstopft. Die Röhre wird nun an der dem Ende zugekehrten eingeengten Stelle zugeschmolzen, dann aus der Flasche gezogen und bei verschlossener Öffnung mit der Hand erwärmt, so daß die durch Eis getrennten Teilchen der Fl. zusammenlaufen können, und darauf wieder in die Kältemischung gestellt, damit das W. erstarrt und nicht etwa zurückläuft. Nun läßt man die Fl. in das zugeschmolzene Ende fließen und verschließt den andern Hals der Röhre mit dem Lötrohr. Eine gute Operation liefert ungefähr 2 g Flüssigkeit. P. THÉNARD.

Man leitet aus frisch bereitetem Calciumphosphid (30 bis 50 g) dargestelltes PH_3-Gas durch ein U-Rohr mit starken Glaswänden von 3 bis 4 mm Durchmesser, welches an den umgebogenen Schenkeln Glashähne trägt und mit einer Kältemischung von —16° bis —20° umgeben ist. Man trägt das Calciumphosphid durch eine schief durch den Kork tretende weite Röhre, welche unter der Oberfläche des W. von etwa 60° mündet, in die Entwicklungsflasche ein. A. W. HOFMANN (*Ber.* **7**, (1874) 531; *J. B.* **1874**, 175).

Die Zers. des Phosphorcalciums wird in einer dreifach tubulierten, zu $^2/_3$ mit W. gefüllten WOULF'schen Flasche vorgenommen. Durch den einen seitlichen Tubus führt eine Glasröhre, welche zum Einleiten von H dient und dicht unter dem Wasserspiegel mündet. Der mittlere Tubus trägt ein Trichterrohr, welches ungefähr 3 cm unter der Oberfläche des W. endigt, einen Durchmesser von 15 mm hat und zum Eintragen des Phosphorcalciums bestimmt ist. Der dritte Tubus trägt ein kurzschenkliges, rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr. Aus diesem Entwickelungsgefäße treten die Gase nicht sofort in die Kondensationsvorrichtung, sondern sie passieren zunächst ein leeres Reagensrohr, in welchem sich ein großer Teil der mitgerissenen W.-Dämpfe kondensiert. Dann folgt das eigentliche Kondensationsgefäß, welches aus einem oberen weiten Teile, zur Aufnahme des Korkes bestimmt, und aus einem unteren Teile, worin sich später der P_2H_4 sammelt, besteht. Dieses Kondensationsgefäß steht mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes in Verbindung mit zwei rechtwinklig gebogenen und unten schräg abgeschliffenen Glasröhren, von denen die eine die Gase zuführt, die andere ableitet und welche gleichzeitig als Kühler wirken. Dieses Kondensationsgefäß samt Röhren umgibt man in einem großen Glaszylinder mit k. W., in dessen oberen Schichten sich eine etwa 10 cm hohe Schicht von Eisstücken befindet. Diese Kühlung genügt einerseits vollständig, um den größten Teil des P_2H_4 zu kondensieren und gestattet anderseits auch eine genaue Verfolgung der Vorgänge im Innern des App. Man stellt nun die mit ungefähr $1^1/_2$ Liter k. W. angefüllte Entwicklungsflasche auf ein nicht angeheiztes Wasserbad und verbindet sie mit den Kondensationsapparaten; dann leitet man einen lebhaften H-Strom durch den App. und erwärmt, sobald die Luft verdrängt ist, das Wasserbad auf 60° und erhält es fortwährend bei dieser Temp. Das zu erbsengroßen Stücken zerschlagene, frisch bereitete Phosphorcalcium wird nun in Anteilen von ungefähr 2 g so eingetragen, daß 50 g im Laufe von 15 bis 20 Minuten zur Rk. gebracht werden. — Die Kondensation des Phosphorwasserstoffes beginnt, sobald $^1/_4$ der Gesamtmenge des Phosphorcalciums in das W. eingetragen ist; dann rinnen wasserhelle, stark lichtbrechende ölige Tropfen an der Röhre hinunter und aus 50 g Phosphorcalcium werden so 1 bis 2 ccm P_2H_4 erhalten. GATTERMANN u. HAUSKNECHT.

III. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Allgemeines.* — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. P. THÉNARD. A. W. HOFMANN. GATTERMANN u. HAUSKNECHT. — $D.^{16}$ 1.016; $D.^{12}$ 1.007. GATTERMANN u. HAUSKNECHT.

b) *Thermisches.* — Wird bei —20° noch nicht fest und scheint sich bei 30° oder 40° zu verflüchtigen und zugleich zersetzt zu werden. P. THÉNARD.

— Kp.$_{735}$ 57° bis 58°. Erhitzt man vorsichtig mit nicht zu h. W., so destilliert P_2H_4 bei der angegebenen Temp. bis auf den letzten Tropfen über, ohne daß ein Rückstand bleibt; erhitzt man ihn jedoch, ohne ihn allmählich anzuwärmen, plötzlich mit sd. W., so destilliert zwar ein Teil ohne Zers. über, aber es hinterbleibt ein durch teilweise Zers. entstandener Rückstand von P_4H_2. Der destillierte Körper ist noch unbeständiger als der nicht destillierte; er entwickelt lebhaft Gas, und es gelingt nur schwer, ihn in eine Röhre einzuschmelzen. GATTERMANN u. HAUSKNECHT.

Dampfdichte. — Die DD. entspricht der Formel P_2H_4. (Keine Zahlen im Original angegeben.) CROULLEBOIS (*Compt. rend.* 78, (1874) 496; *J. B.* **1874**, 13). — Gefunden nach der Methode von DEMUTH u. VICTOR MEYER: 74.73, 74.75 und 77, ber. für P_2H_4: 66. GATTERMANN u. HAUSKNECHT.

c) *Löslichkeit.* — Unl. in W.; A. und Terpentinöl scheinen P_2H_4 aufzulösen, doch wird die Lsg. rasch zersetzt. P. THÉNARD.

d) *Verhalten am Licht.* — Wird durch Licht in PH_3 und P_4H_2 zersetzt. P. THÉNARD. — Infolge der Leichtzersetzlichkeit durch Licht dürfen zugeschmolzene Gefäße mit P_2H_4 nicht lange aufbewahrt werden; schon nach kurzer Zeit scheidet sich ein fester, gelbgefärbter Körper aus, und beim Öffnen eines solchen Rohres erfolgt eine furchtbare Explosion. GATTERMANN u. HAUSKNECHT.

IV. *Chemisches Verhalten.* — Entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit heller, weißer Flamme und dickem, weißem Rauch. Erteilt die leichte Entzündlichkeit dem 500fachen seines Gew. von schwerentzündlichem PH_3. Alle brennbaren Gase werden durch Beimengung von P_2H_4 selbstentzündlich. P. THÉNARD. — Brennt P_2H_4 zu einem Glase heraus, so bildet sich roter P; hält man in die Flamme eine kalte Porzellanschale, so werden auf dieser Phosphorflecken erzeugt; der so gebildete P enthält gewöhnlichen, denn er leuchtet im Dunkeln und verbreitet Ozongeruch. MERZ u. WEITH (*Ber.* **13**, (1880) 724; *J. B.* **1880**, 227); s. auch A. W. HOFMANN.

P_2H_4 wird wie H_2O_2 durch Berührung mit verschiedenen Körpern zersetzt. Eine unbegrenzte Menge P_2H_4 wird durch 1 ccm HCl-Gas zersetzt. P. THÉNARD. — Wird durch HCl in PH_3 und P_4H_2 übergeführt. MICHAELIS u. PITSCH.

	Berechnet	GATTERMANN u. HAUSKNECHT Gefunden
H	6.06	6.104

Eine direkte P-Bestimmung gelang in keiner Weise. GATTERMANN u. HAUSKNECHT. — Aus 100 T. P_2H_4 wurden 38.200 T. P_4H_2 und 61.800 T. PH_3 gewonnen. THÉNARD; es wurden 38.33 % P_4H_2 (ber. 38.18 %) und 61.28 % PH_3 (ber. 61.82 %) erhalten. GATTERMANN u. HAUSKNECHT.

F. PH_3. *Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Phosphorwasserstoffgas, Phosphorluft, gephosphortes Wasserstoffgas.*

Übersicht: I. Bildung. a) Des nicht selbstentzündlichen Gases, S. 58. — b) Des selbstentzündlichen Gases, S. 61. — II. Darstellung. a) Des nicht selbstentzündlichen Gases, S. 61. — b) Des selbstentzündlichen Gases, S. 63. — III. Physikalische Eigenschaften, S. 64. — IV. Chemisches Verhalten, S. 67. — V. Physiologisches Verhalten, S. 76. — VI. Analytisches, S. 76.

I. *Bildung.* a) *Des nicht selbstentzündlichen Gases.* — 1. Wenn P und H im Augenblicke, wo beide, oder wenigstens der H allein aus anderen Verbb. austreten, miteinander in Berührung sind. Hat der H einmal Gasgestalt angenommen, so ist er zu dieser Verb. nicht mehr fähig. — Schmilzt man gewöhnlichen P längere Zeit im H-Strome, so verbreiten sich nur P-Dämpfe in demselben und erteilen ihm Knoblauchgeruch und die Eigenschaft, in Berührung mit O zu leuchten, ohne daß eine chemische Verb. von P und H erfolgt. FOURCROY u. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **21**, (1822) 202). — Nach RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 266; *Ber.* **27**, (1894) Ref. 864; *C.-B.* **1894** II, 772) beruht das Nichtzustandekommen einer chemischen Verb. nur auf der angewandten niedrigen Temp., und PH_3 bildet sich neben P_2H_4 und P_4H_2 beim Erhitzen von dunkelrotem P im H-Strome auf höhere Tempp. Nach VANDEVELDE

(*Bull. Acad. Belg.* [3] **29**, (1895) 400; *Ber.* **28**, (1905) Ref. 905) bildet sich hierbei kein PH_3, denn das austretende Gas vermag mit HJ nicht zu PH_4J zusammenzutreten; es entweicht nur mit dem H-Strome P-Dampf, der sich an der Luft entzündet. — Der bei Ggw. von gewöhnlichem P aus Zn und SS. entwickelte H scheint PH_3 zu enthalten, da seine P-Rk. durch Überleiten über geschm. KOH, CaO und auf 100° erhitztes granuliertes Zn nicht an Intensität verliert. Dusart (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1126; *J. B.* **1856**, 724). — Zn, mit granuliertem P der Wirkung von verd. H_2SO_4 ausgesetzt, entwickelt nicht, wie H. Davy angab, PH_3, sondern reinen H, welchem, wenn man die S. erhitzt, P-Dampf beigemengt ist. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* **31**, (1826) 135). — PH_3 entwickelt sich doch beim Zusammenbringen von Zn, gewöhnlichem P und verd. H_2SO_4 oder konz. KOH, oder von Sn, gewöhnlichem P, HCl und einigen Tropfen konz. HNO_3. Brössler (*Ber.* **14**, (1881) 1757; *J. B.* **1881**, 189); s. auch A. R. Leeds (*Am. Chemist* **7**, (1876) 183; *J. B.* **1876**, 165). — Beim Durchleiten von gewöhnlichem P mit NH_3-Dämpfen durch glühende Röhren, Fourcroy, oder bei der Einw. einer alkoh. NH_3-Lsg., T. A. Commaille (*Monit. scient.* [3] **1**, (1871) 701; *J. B.* **1871**, 242), oder von wss. oder fl. NH_3 auf gewöhnlichen P. A. Stock (*Ber.* **36**, (1903) 1120; *C.-B.* **1903** I, 1072). — Feuchter P bildet in einer Atm. von CO_2, ohne daß diese dabei verändert wird, PH_3. Leeds (*Am. Chemist* **7**, (1876) 183; *J. B.* **1876**, 165; *Ber.* **12**, (1879) 1834 u. 2131). — Mit W. bildet gewöhnlicher oder roter P erst bei langem Erhitzen über 200° etwas PH_3 und H_3PO_3. Oppenheim. — Schon bei längerem Erwärmen von P mit W. oder wss. Fll., wie Magensaft oder Blut, auf 35° bis 41° bildet sich PH_3. Dybkowsky (*Tübing. Unters.* **1**, 49; *J. B.* **1866**, 735). — Nach Gmelin zersetzt der P im Lichte das W. zu PH_3, welches im W. gelöst bleibt, und Phosphoroxyd [oder vielmehr wohl H_3PO_3 unter gleichzeitiger B. von rotem Phosphor. Kraut.] Ein Kolben wurde mit granuliertem P und W. völlig gefüllt und mit einer mit W. gefüllten Schenkelröhre verbunden, deren anderes Ende in Hg tauchte. Nach sechs Wochen langem Aussetzen an das Sonnenlicht des Sommers zeigte sich folgendes: 1. Das W. der Schenkelröhre rötete Lackmus, fällte $HgCl_2$-Lsg. weiß, $AgNO_3$-Lsg. braun und $CuSO_4$-Lsg. bei Luftabschluß nach einiger Zeit braunschwarz. — Der Kolben wurde mit einer mit W. gefüllten Gasentwicklungsröhre verbunden und zum Kochen erhitzt. Es entwickelte sich mit den W.-Dämpfen PH_3, dessen Vol. etwa 1/20 von dem der Flasche betrug; dasselbe war nicht selbstentzündlich; $CuSO_4$-Lsg. absorbierte von ihm 90 %, unter braunschwarzer Fällung. Das ausgekochte W., rasch filtriert, zeigte dieselben Rkk. wie das W. aus der Schenkelröhre, aber es fällte nicht mehr $CuSO_4$-Lsg. in einer ganz damit gefüllten verschlossenen Flasche. Die H_3PO_3 ist wohl zufällig entstanden, da das Granulieren des P und Füllen des Kolbens mit W. in der Sommerwärme vorgenommen wurde. Auffallend ist, daß das filtrierte W. des Kolbens im Gefäße weiße Nebel verbreitete und nach P roch, was von der kleinen Menge H_3PO_3 nicht herrühren kann, sondern auf einige Löslichkeit des P in W. hindeutet. Gmelin. — S. auch Verhalten des P gegen Wasser.

2. Beim Erhitzen von H_3PO_3, H. Davy, oder von H_3PO_2. Dulong.

3. Beim Auflösen von Zn oder Fe in wss. H_3PO_3-Lsg., Berzelius, oder von Zn in einem Gemische von H_3PO_3 und H_2SO_4, Wöhler, oder beim Erhitzen von Zn mit HPO_3 vor dem Lötrohre. A. Ross (*Chem. N.* **32**, (1875) 283; *J. B.* **1875**, 176). — Die Angabe von W. Herapath (*Pharm. J.* **7**, 57), daß bei Einw. von Zn und verd. H_2SO_4 auf H_3PO_4 etwas PH_3 gebildet werde, ist irrig; die H_3PO_4 wird durch H im statu nascendi nicht zersetzt, und es bildet sich selbst bei Ggw. einer großen Menge derselben keine Spur von PH_3. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 203; *J. B.* **1867**, 835). — Bringt man Na_2HPO_3 oder NaH_2PO_2 mit einem H-Entwickler zusammen, so tritt deutlich wahrnehmbarer Geruch nach PH_3 auf und $AgNO_3$-Papier wird geschwärzt. Hält man in die grünlich gefärbte Flamme des Gases eine innen mit W. gekühlte Porzellanschale, so bildet sich ein bräunlich gefärbter Beschlag von Phosphor. Lüpke (*Z. physik. u. chem. Unterr.* **3**, (1890) 280; *C.-B.* **1890** II, 642).

4. Beim Kochen von gewöhnlichem P mit KOH und A. entwickelt sich schwerentzündliches Gas, mit H und Alkoholdämpfen gemengt, und es hinterbleibt neben überschüssigem KOH wenig K_2HPO_3 und viel KH_2PO_2. H. Rose. — Der gewöhnliche P entwickelt mit KOH schon bei gewöhnlicher Temp. schnell PH_3. A. Commaille (*J. Pharm.* [2] **8**, (1868) 321; *Z. Chem.* **1869**, 220; *J. B.* **1868**, 150). — Besonders rein erhält man PH_3 bei der Einw. von C_2H_5ONa auf P in alkoh. Lsg. W. R. H. (*Chem. N.* **34**, (1876) 14, 67 u. 167; *J. B.* **1876**, 197). — Hellroter P löst sich in Alkalien unter stürmischer Entw. von PH_3 und B. von Hypophosphiten auf. Schenck (*Ber.* **36**, (1903) 982; *C.-B.* **1903** I, 1070). — Grotthuss (*Ann. Chim. Phys.* **24**, (1822) 32; *N. Gehl.* **5**, 608; *Schw.* **32**, (1821) 274) hatte dieses Gemenge für ein eigentümliches Gas: *„Phosphorkohlenwasserstoffgas“* gehalten.

5. Beim Erhitzen von rotem P mit wss. konz. HCl auf 200° entweicht beim Öffnen des Rohres PH_3, wahrscheinlich nach: $2P + 3HCl = PH_3 + PCl_3$ gebildet. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 163; *J. B.* **1864**, 139).

6. Konz. HJ verwandelt sich bei zweistündigem Erhitzen mit rotem P auf 160° in HJ und PH_3; HBr etwas langsamer in HBr und PH_3; konz. HCl gibt beim Erhitzen mit P auf 200° viel PH_3, wahrscheinlich nach: $3HCl + 2P = PH_3 + PCl_3$ und $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$. OPPENHEIM.

7. Beim Erhitzen von P mit syrupdicker H_3PO_4 auf 200° geht letztere zunächst in H_3PO_2 über, welche teilweise in H_3PO_3 und PH_3 zerfällt. OPPENHEIM.

8. Beim Durchgang des elektrischen Stromes gab geschm. P [bei Ggw. von Feuchtigkeit, KRAUT] PH_3, jedoch nicht, wenn er sich unter der Glocke der Luftpumpe befand. GROVE (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, (1863) 263; *J. B.* **1863**, 57).

9. Bei der Einw. von wss. Alkalilaugen auf P_4O. LE VERRIER (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 174; **65**, (1837) 257; *Ann.* **27**, (1838) 167; *J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 18), REINITZER u. GOLDSCHMIDT (*Ber.* **13**, (1880) 849; *J. B.* **1880**, 274), H. BILTZ (*Ber.* **27**, (1894) 1258; *C.-B.* **1894** II, 16), MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, (1900) 45; *C.-B.* **1900** I, 164).

10. Man zersetzt PH_4Br durch Wasser. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 91; *Pogg.* **24**, (1832) 344).

11. Bei der Zers. von PH_4J durch KOH oder Wasser. A. W. HOFMANN (*Ber.* **4**, (1871) 200; *Ber. Berl. Akad.* **1871**, 84; *Z. Chem.* **1871**, 380; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, (1871) 140; *Bull. soc. chim.* [2] **15**, (1871) 170; *J. B.* **1871**, 244), J. MESSINGER u. C. ENGELS (*Ber.* **21**, (1888) 326; *J. B.* **1888**, 2217). — Der aus PH_4J entw. PH_3 ist selbstentzündlich. C. RAMMELSBERG (*Ber.* **6**, (1873) 88; *J. B.* **1873**, 221).

12. Bei der Zers. folgender Phosphide: α) Von KPH_2 oder $NaPH_2$ durch W. oder beim Erhitzen. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **119**, (1894) 557; *Ber.* **27**, (1894) Ref. 723; *C.-B.* **1894** II, 834). — β) Von Calciumphosphid durch konz. HCl. P. THÉNARD. — γ) Von Mg_3P_2 durch W. oder HCl. LÜPKE. — δ) Von Al_2P_2 durch Wasser, FONZES-DIACON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1314; *C.-B.* **1900** II, 19) oder durch W. und verd. H_2SO_4. C. MATIGNON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1390; *C.-B.* **1900** II, 19). — ε) Von Zinkphosphid durch SS. oder sd. KOH. SCHWARZ (*Dingl.* **191**, (1869) 396; *J. B.* **1869**, 235); LÜPKE. — ζ) Von Kupferphosphid durch eine alkoh. Lsg. von KCN. BÖTTGER (*Pogg.* **101**, (1857) 453; *J. B.* **1857**, 107). — Kupfer- und Eisenphosphid werden durch sd. SS. nur in sehr geringem Maße zersetzt. LÜPKE.

13. Bei der Einw. von Säuren oder W. auf $P_2Na_3H_3$ nach: $P_2H_3Na_3 + 3HCl = 3NaCl + 2PH_3$ bzw.: $P_2H_3Na_3 + 3H_2O = 3NaOH + 2PH_3$; ebenso neben H beim Erhitzen dieses Prod. im Vakuum auf 100°. Bei weiterem Erhitzen auf 150° bis 200° vermindert sich der Gehalt an PH_3 und bei 200° bis 300° wird nur H entwickelt. C. HUGOT (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1719; *C.-B.* **1898** II, 257).

14. Aus dem natriumphosphithaltigen, schokoladebraungefärbten Prod., welches bei der Einw. von $NaNH_2$ auf gewöhnlichen P entsteht, beim Erhitzen für sich oder bei der Einw. von verdd. SS., A. oder W. So wird allerdings unreiner PH_3 gewonnen. W. PHILIPS WINTER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1484; *C.-B.* **1905** I, 138).

15. Bei der Einw. von H_2O_2 auf gewöhnlichen oder roten P, wahrscheinlich nach: $3H_2O_2 + 2P = 2P(OH)_3$ und $4P(OH)_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$. TH. WEYL (*Ber.* **39**, (1906) 1307; *C.-B.* **1906** I, 1864).

16. Bei der Fäulnis der Proteinsubstanzen. A. GAUTIER u. A. ÉTARD (*Compt. rend.* **94**, (1882) 1357; *Monit. scient.* [3] **12**, (1882) 694; *J. B.* **1882**, 1236).

17. Beim Auflösen von diamidophosphoriger Säure, $P(OH)(NH_2)_2$, in verd. HCl. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*Chem. N.* **64**, (1891) 304; *J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *C.-B.* **1892** I, 147; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 366).

18. Neben P_4H_2 und anderen Prodd. bei der Einw. von PCl_3 auf PH_4J. DE WILDE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, (1882) 774; *Ber.* **16**, (1883) 217; *J. B.* **1883**, 324).

19. Bei der Einw. von $SbCl_5$ oder $SnCl_4$ auf PH_4J. ERNESTINE u. PETER FIREMANN (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 116; *C.-B.* **1903** II, 703).

20. Beim Auflösen von P_4J in konz. Alkalilauge. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **141**, (1905) 256; *C.-B.* **1905** II, 742).

b) *Des selbstentzündlichen Gases.* — 1. Beim Erwärmen von gewöhnlichem P mit wss. Lsgg. der Alkalien oder Erdalkalien, die dabei in Hypophosphite und Phosphite verwandelt werden. Derartig wirken KOH, NaOH, LiOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$, und nach RAYMOND auch ZnO und FeO. KOH entwickelt schon bei 15° etwas Gas. — Dem PH_3 ist von Anfang an etwas freier H beigemengt, auch entsteht von Anfang an etwas Phosphat, doch nimmt die Menge des H bei fortgesetztem Kochen mit der Konz. der Lsg. zu, weil hierdurch immer mehr Alkalihypophosphit mit W. in H und Phosphat zerfällt. H. ROSE. — S. auch TH. WEYL (*Ber.* **39**, (1906) 1307 u. 4340; *C.-B.* **1907** I, 541). — Die B. von selbstentzündlichem PH_3 bei der Einw. von wss. Alkali auf gewöhnlichen P wird durch Glyzerin nicht verhindert. W. R. H. (*Chem. N.* **34**, (1876) 14, 67 u. 167; *J. B.* **1876**, 197).

2. Beim Erhitzen der Hypophosphite entwickelt sich meistens leicht-, seltener schwerentzündliches Gas im Gemenge mit etwas P-Dampf und freiem Wasserstoff. H. ROSE. — Ob das bei der Zers. der Hypophosphite durch Erhitzen gebildete Gas selbstentzündlich ist oder nicht, hängt von ganz zufälligen Umständen ab. C. RAMMELSBERG (*Ber.* **5**, (1872) 492; *Ber. Berl. Akad.* **1872**, 409 u. 571; *J. B.* **1872**, 208).

3. Bei der Zers. der Alkali- und Erdalkaliphosphide durch W. unter B. von Hypophosphiten. P. THÉNARD, THOMSON, DUMAS, BUFF. Natriumphosphid verhält sich wie Calciumphosphid und liefert mit W. behandelt selbstentzündliches Gas. LÜPKE.

4. Bei der Zers. von Zinkphosphid (dieses liefert nach SCHWARZ schwerentzündliches Gas, s. S. 60), Zinn- und Eisenphosphid durch wss. H_2SO_4 oder HCl. H. ROSE; s. auch LÜPKE.

5. Bei der Zers. von Cadmiumphosphid mit Säuren. P. KULISCH (*Ann.* **231**, (1885) 327; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 205; *C.-B.* **1885**, 805; *J. B.* **1885**, 431).

6. Bei der Zers. von Kupferphosphid durch wss. Lsgg. von KCN. BÖTTGER.

7. Bei der Einw. von verd. H_2SO_4 oder konz. KOH auf ein Gemisch von granuliertem Zn und gewöhnlichem P und auch bei der Einw. von verd. HCl und einigen Tropfen konz. HNO_3 auf ein Gemenge von Sn und gewöhnlichem P. J. BRÖSSLER (*Ber.* **14**, (1881) 1757; *J. B.* **1881**, 189).

II. *Darstellung.* a) *Des nicht selbstentzündlichen Gases.* — 1. Man erhitzt kristallisierte H_3PO_3 in einem Gasentwickelungsapparate. H. DAVY. Auch die Unterphosphorsäure ist hierzu dienlich. Das in grünen Glasretorten bereitete Gas ist rein und nur das zuletzt übergehende enthält etwas H beigemengt; das in weißen Retorten bereitete enthält H, weil sich hier unter Abscheidung von SiO_2 Alkaliphosphit bildet und dieses beim Erhitzen H liefert. H. ROSE. — Die geringste Menge H betrug 6.3 Vol.-Proz. A. W. HOFMANN.

2. Man erhitzt wasserhaltige H_3PO_2. H. ROSE, DUMAS. Das bei Darst. 1) und 2) zuerst entwickelte Gas ist völlig rein, das später entwickelte setzt P ab (wegen Einw. der stärkeren Hitze? KRAUT) und enthält 17 bis 25% freien Wasserstoff. DUMAS; A. W. HOFMANN.

3. Man leitet leichtentzündliches PH_3 durch starke HCl oder zersetzt durch den Einfluß des Sonnenlichts den darin enthaltenen P_2H_4. Auch das bei Zers. des P_2H_4 durch Licht erhaltene PH_3 ist völlig rein. P. THÉNARD. — Der über W. aufgefangene leichtentzündliche PH_3 verliert bei 10° bis 12° seine Selbstentzündlichkeit, indem der P_2H_4 sich nach: $5P_2H_4 + 18O = 6H_3PO_3 + P_4H_2$ umsetzt. D. AMATO (*Gazz. chim. ital.* **14**, (1884) 58; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 558; *J. B.* **1884**, 307).

4. Man bringt PH_4J in erbsengroßen Stücken, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, in ein kleines Standgefäß, dessen doppelt durchbohrter Kautschukkork ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Gasentbindungsröhre trägt. Läßt man aus der Kugelröhre tropfenweise KOH (die gewöhnliche Verbrennungslauge eignet sich dazu vortrefflich) auf das PH_4J fließen, so erhält man ohne alle Erwärmung einen ganz regelmäßigen Strom von PH_3-Gas, dessen Regelung man vollkommen in der Hand hat. Man kann die Entw. jeden Augenblick unterbrechen und nach Stunden durch Einfließenlassen von KOH wieder in Gang bringen. Der so entwickelte PH_3 ist nicht selbstentzündlich und vollkommen rein und frei von H, da er von Chlorkalklsg. ohne Rückstand absorbiert wird. Ausbeute: 95 bis 96% der Theorie. A. W. HOFMANN. Vgl. auch B. LEPSIUS (*Ber.* **23**, (1890) 1646; *C.-B.* **1890** II, 195). — Man darf die Entw. nicht zu lange andauern lassen und die KOH nicht zu rasch auf das PH_4J tropfen lassen, da sich sonst etwas selbstentzündlicher PH_3 bildet. RAMMELSBERG (*Ber.* **6**, (1873) 88). — Beim Zufließen eines jeden Tropfens Lauge findet eine momentane, hastige Entw. von PH_3 statt, infolge derer ein großer Teil des PH_3, wenn man ihn direkt weiter verwenden will, nicht zur Einw. gelangt. Außerdem bedarf die Ausführung des Versuches in solchen Fällen, in welchen das Gas in eine Fl. eingeleitet werden soll, noch besonderer Aufsicht, um das Zurücksteigen der Fl. zu verhindern. Die Zers. des PH_4J geht aber langsamer und zugleich auch regelmäßiger vor sich, wenn man KOH oder W. in feiner Verteilung einwirken läßt und als Verdünnungsmittel Ae. benützt. Übergießt man PH_4J mit absol. Ae. in einem kleinen Kolben, so findet keine Gasentw. statt; spritzt man aber zu dem Ae. nur wenige Tropfen W., so entwickelt sich ein ganz regelmäßiger Strom von PH_3. Je nachdem man denselben schneller oder langsamer wünscht, fügt man mehr oder weniger W. dem Ae. hinzu. Am besten benützt man den Ae. des Handels, der genügend viel W. enthält, um mit etwa 5 g PH_4J eine stundenlange Entw. hervorzurufen; mit Mengen von etwa 10 g bis 15 g PH_4J, mit Ae. von nicht zu hohem W.-Gehalt übergossen, gelingt es, 8 bis 10 Stunden lang eine regelmäßige Gasentw. zu unterhalten. Sobald die Feuchtigkeit des Ae. abnimmt, verlangsamt sich der Strom, um bald ganz aufzuhören; durch Hinzufügen von einem Tropfen W. beginnt die Entw. von neuem. Die Entw. läßt sich auch in einem kleinen KIPP'schen App. vornehmen, ist aber im Kolben ebensogut und ganz mühelos auszuführen; man leitet, um Verlust an PH_4J zu umgehen, die Zers. mit geringen Mengen von PH_4J ein und fügt eventuell nach und nach frische Mengen hinzu. J. MESSINGER u. C. ENGELS.

5. Man zersetzt Calciumphosphid durch stärkere HCl. — Zu 10 ccm konz. HCl, die sich über Hg in einer Glocke befindet, bringt man schnell, ehe es sich entzündet, 1 g gepulvertes und in Papier gewickeltes Calciumphosphid. Die Zers. erfolgt unter starker Wärmeentw. und Abscheidung von P. Das erhaltene Gas ist ganz rein oder enthält 1 bis 5% freien H. Auch mit gleichviel W. verd. HCl entwickelt ein reines Gas, unter Ausscheidung von P, doch erfolgt die Zers. langsamer, weil die Wärmeentw. geringer ist. DUMAS. — Das durch starke, rauchende HCl erhaltene Gas ist vollkommen rein. P. THÉNARD.

6. Man zersetzt Al_2P_2 durch Wasser, FONZES-DIACON, indem man es in einen mit W. gefüllten Kolben bringt, der einen doppeltdurchbohrten Korken trägt; die eine Bohrung enthält einen mit H_2SO_4 gefüllten Tropftrichter. Schon durch die Einw. des W. wird PH_3 gebildet, aber dessen Entw. wird lebhafter und reichlicher, wenn man einige Tropfen H_2SO_4 zufließen läßt. Der so entwickelte PH_3 ist fast vollkommen rein. C. MATIGNON. — Das Phosphid wird vorteilhaft durch ein Gemisch aus 2 T. Al-Pulver und 1 T. rotem P ersetzt, welches zur Entzündung gebracht wird und dann mit k. W. langsam, mit w. W. schnell reinen PH_3 entwickelt. Die Temp. des W. darf jedoch 50° nicht übersteigen, weil das Gas mit zunehmender Temp. wachsende Mengen von H enthält. Verd. SS. entwickeln ein aus PH_3 und H bestehendes Gemisch. Das Al-P-Gemisch kann auch durch ein solches aus gleichen T. von Mg-Pulver und rotem P ersetzt werden. Es empfiehlt sich, stets nur kleine Mengen von diesem Gemische zu verwenden, die Mischung mit Vorsicht vorzunehmen und das Gemisch in dünner Schicht zu entzünden. F. BODROUX (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 568; *C.-B.* **1902** II, 330).

7. Man zersetzt Zinkphosphid, durch schwaches Erhitzen von 1 T. Zinkstaub und 2 T. rotem P im Leuchtgasstrome erhalten, durch verd. H_2SO_4, HCl oder sd. KOH. Bei Anwendung zu großer Mengen oder zu h. S. erfolgt oft Entzündung.

SCHWARZ. — Bei der Zers. des Zinkphosphides durch HCl ist äußere Erwärmung nicht nötig. LÜPKE. — Man bringt in eine Eprouvette von 16 bis 18 cm Länge und 20 bis 25 mm Weite etwa 1.5 g Zinkphosphid, das man durch Erhitzen von 3 T. Zinkstaub mit 1 T. roten P im bedeckten Tiegel als schwarzes, zusammenhängendes Pulver erhält, und 5 cm hoch W. darüber. Man verschließt mit einem doppeltdurchbohrten Korke, der ein bis fast auf den Boden reichendes Trichterrohr und ein Gasableitungsrohr trägt, und gibt durch das Trichterrohr einige Tropfen H_2SO_4. Das sich so in kleinen Mengen entwickelnde Gas leitet man in mit W. gefüllte, in einer pneumatischen Wanne liegende Eprouvetten. F. BRANDSTÄTTER (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **11**, (1898) 65; *C.-B.* **1898** I, 916).

8. Man gibt 3 bis 5 g Zinnphosphid in einen Erlenmeyerkolben von 200 bis 300 ccm Inhalt und verschließt den Kolben durch einen dreifach durchbohrten Kork, der eine bis nahe auf den Boden gehende CO_2-Zuleitungsröhre, eine ebensolche Trichterröhre zum Einfüllen von verd. HCl (D. 1.104) und ein Ableitungsrohr trägt, in das ein mit Glaswolle gefülltes $CaCl_2$-Rohr eingeschaltet ist, um etwa mitgerissenen P zurückzuhalten; das Ableitungsrohr mündet in eine mit roher HNO_3 beschickte Schale. Man stellt das Entwickelungskölbchen auf ein bis nahe zum Sieden des W. erhitztes Wasserbad, leitet CO_2 durch den ganzen App. bis zur vollständigen Austreibung der Luft, während man das Trichterrohr bedeckt hält und gießt schließlich verd. HCl durch den Trichter ein. Die Gasentw. geht 1/2 bis 1 Stunde lang, ohne Aufsicht zu beanspruchen; falls die Entw. aufhört, erhitzt man das Wasserbad wieder einige Minuten lang. LÜPKE.

9. Man benetzt ein Gemisch von Kupferphosphid und KCN mit 80%igem Alkohol. BÖTTGER.

Um den dem leicht- oder schwerentzündlichen PH_3 beigemengten H zu finden, bringt man das Gas mit Chlorkalklsgg., DALTON, oder mit Lsgg. von $CuSO_4.5H_2O$, $HgCl_2$ oder $AgNO_3$ zusammen. Diese Verbb. zerstören den PH_3 und lassen den beigemengten H übrig. DUMAS, H. ROSE. — App. zur Entw. von PH_3: KNOP (*Pharm. C.-B.* **1848**, 649).

b) *Des selbstentzündlichen Gases.* 1. Man erhitzt gewöhnlichen P mit wss. Alkalilaugen. — a) GENGEMBRE kocht in einer Gasentwicklungsflasche 1 T. P mit 2 T. konz. KOH. Auch H. ROSE empfiehlt möglichst konz. Lauge und zwar reine, weil Verunreinigungen Aufschäumen veranlassen. — Man erhitzt so lange, bis die Gasentw. nur noch bei stärkerem Erhitzen erfolgt, denn alsdann nimmt die Menge des freien H zu. H. ROSE. — Das erhaltene Gas enthält immer 62.5% freien Wasserstoff. DUMAS. — Da die Lauge nur den kleineren Teil der Flasche füllt, so gibt die darin bleibende Luft oft mit dem zuerst entwickelten entzündlichen Gase Explosionen, wodurch die Flasche zersprengt oder wenigstens ein Zurücksteigen des Sperrwassers in die Flasche veranlaßt wird. Um diese Explosionen zu verhüten, befreit man entweder die Luft vor der Befestigung der Gasentwicklungsröhre durch wiederholtes Eintauchen brennender Schwefelhölzer von einem Teil ihres O, worauf nur gelindere Explosionen erfolgen; oder besser, man bedeckt — nach H. ROSE — im Anfange des Erhitzens die Flasche nur lose mit dem Stöpsel der Gasentwicklungsröhre und schließt sie erst dann luftdicht, wenn das neben dem Stöpsel entweichende Gas mit lebhafter Flamme brennt. — Sollte die Fl. mit dem geschm. P übersteigen, so kann dieser beim Erstarren die Röhre verstopfen und dann bei fortgesetztem Erhitzen Zersprengung der Flasche bewirken. — Das durch die Einw. von KOH auf den P gebildete Gas enthält viel H in aber stets wechselnden Mengen. Als Mittel von 10 Bestimmungen wurde gefunden, daß das Gas nicht mehr als 15% PH_3 enthielt; bei einigen Versuchen stieg der Gehalt bis zu 20%, bei anderen fiel er bis auf 10%. Bei einem anderen Versuche, bei welchem die Menge des P zu der KOH gesteigert wurde, ergab sich eine bessere Ausbeute von 30 bis 35 Vol.-Proz. PH_3. Noch bessere Resultate werden erhalten, wenn man statt einer wss. eine alkoh. Lsg. von KOH anwendet; dann erhielt man 45 Vol.-Proz. PH_3, der aber nicht selbstentzündlich war. Ohne Zweifel wird man bei sorgfältig geleiteter Temp. und namentlich beim Arbeiten mit großen Mengen eine in der Mitte der Operation liegende Gasfraktion erhalten können, welche noch reicher an PH_3 ist. A. W. HOFMANN. — Man bringt in eine Eprouvette von 16 bis 18 cm Länge und 20 bis 25 mm Weite ein bohnengroßes Stück von gewöhnlichem P und 5 bis 6 cm hoch mäßig konz. KOH und gießt darüber etwas Ae. Man verschließt mit einem einfach durchbohrten Korke, der das Gasableitungsrohr trägt. Den unteren Teil der Eprouvette steckt man in eine Blechbüchse von 6 bis 7 cm Länge und 3 bis 3.5 cm Durchmesser und füllt den Zwischenraum mit feinem Sande aus. Beim Er-

hitzen verdampft zunächst der Ae. und verdrängt die Luft. Das dann entweichende Gas wird in eine Schale mit W. geleitet. F. BRANDSTÄTTER (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **11**, (1898) 65; *C.-B.* **1898** I, 916). — b) RAYMOND (*Ann. Chim. Phys.* **10**, (1819) 19) erhitzt in der Gasentwicklungsflasche 1 T. gewöhnlichen P mit 16 T. $Ca(OH)_2$ und 4 T. W. — Trockenes $Ca(OH)_2$ gibt beim Erhitzen mit P ein Gas, dem viel mehr freier H beigemengt ist, als dem mit KOH erhaltenen. Dasselbe nimmt bei weiterem Erhitzen, durch welches das $Ca(H_2PO_2)_2$ in $Ca_3(PO_4)_2$ verwandelt wird, bedeutend zu. H. ROSE. — Das beim Erhitzen des P mit Kalkmilch sich entwickelnde Gas in 7 Fraktionen gesammelt, enthält zuerst 34, dann 27, dann 39, dann 44, dann 60, dann 86 und endlich, wenn das Gefäß beinahe glüht, 89 bis 90% freien H beigemengt. DUMAS.

2. Man bringt in einer gewöhnlichen Glasschale granuliertes Zn mit verd. H_2SO_4 zusammen, läßt die H-Entw. nicht zu heftig werden und wirft nun einige Stückchen von gewöhnlichem P hinein; nach kurzer Zeit findet eine regelmäßige Entw. von selbstentzündlichem PH_3 statt, dessen an die Oberfläche gelangenden Blasen mit glänzendem Lichte und unter B. eines schweren, weißen Rauches mit gleichzeitig auftretender, schwacher Detonation verbrennen. J. BRÖSSLER.

3. Bringt man in einer gewöhnlichen Glasschale eine konz. Lsg. von KOH mit granuliertem Zn und einigen Stückchen von gewöhnlichem P zusammen, so erfolgt erst nach geraumer Zeit eine Entw. von selbstentzündlichem PH_3-Gase; erwärmt man aber auf dem Wasserbade etwa auf 60° oder benutzt man gleich KOH von 60°, so beginnt alsbald ein sehr regelmäßiges Aufsteigen von sich selbst entzündenden Gasblasen. Die Entw. des selbstentzündlichen Gases geht ruhig weiter, wenn die Temp. selbst unter 20° sinkt. J. BRÖSSLER.

4. Sowie man zu einem, nicht selbstentzündliches PH_3-Gas entwickelnden Gemische von Zn, konz. HCl und gewöhnlichem P einige Tropfen konz. HNO_3 hinzufügt, beginnt sofort die Entw. von selbstentzündlichem Gas. J. BRÖSSLER.

5. Man bringt Kalium-, Baryum- oder Calciumphosphid mit W. zusammen. — Das durch Erwärmen von Calciumphosphid mit W. auf 60° bis 70° bereitete Gas enthält am meisten P_2H_4 und vermag daher eine größere Menge schwerentzündliches Gas in leichtentzündliches zu verwandeln, als das bei anderen Tempp. dargestellte. P. THÉNARD. — THOMSON füllt eine kleine tubulierte Retorte zu 3/4 mit ausgekochtem W. und 1/4 mit HCl, schüttet durch den Tubus Calciumphosphid hinein, füllt auch den Hals mit ausgekochtem W. und erwärmt gelinde: 16 g liefern 1 Liter Gas. — DUMAS läßt zu Baryum- oder Calciumphosphid, welche sich in einer mit Hg gefüllten Glocke befinden, W. oder sehr verd. HCl treten. Das mit Baryumphosphid und W. erhaltene Gas enthält nach ihm 43.2% freien H, das mit Calciumphosphid und W. erhaltene 13% H, das mit Calciumphosphid und verd. HCl sich zuerst entwickelnde 7% H, das sich später entwickelnde 13% H. — Auch BUFF fand in dem aus Calciumphosphid und W. erhaltenen Gase 13.5 bis 14.5% freien H. — Man beobachtet stets mehr oder weniger große Mengen von H, doch scheint es nicht ausgeschlossen, daß man unter geeigneten Bedingungen auch wirklich reinen PH_3 erhalten kann. A. W. HOFMANN.

6. Man fügt in einem geeigneten Gefäße zu feuchtem Kupferphosphid, welches man, mit basischem Kupferphosphat gemengt, durch Kochen von P mit $CuSO_4$-Lsg. erhält, gepulvertes KCN. Die Gasentw. beginnt sogleich bei gewöhnlicher Temp. BÖTTGER.

III. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Allgemeines, Farbe, Geruch.* — Farbloses, nach faulen Fischen riechendes Gas. — Ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. — Vgl. auch G. MACLEAU (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **10**, (1875) 298; *Pogg.* **156**, (1875) 657; *J. B.* **1875**, 176).

Im CO_2-Bad unter der Luftpumpe und bei einem Drucke von 2 bis 3 Atm. verwandelt sich das Gas in eine undurchsichtige, farblose Fl., die durch keine weitere Erniedrigung der Temp. fest wird und augenblicklich in den Gaszustand zurücktritt, wenn der Druck nachläßt. FARADAY (*Ann. Chim. Phys.*

[3] **15**, (1845) 257; *Ann.* **56**, (1845) 154; *Berzelius Jahresber.* **26**, 34). Wird der mittels $CaCl_2$ getrocknete PH_3 in eine Glasröhre eingeführt, welche mittels festem CO_2 und Ae. bis auf —78° abgekühlt ist, so verflüssigt er sich gar nicht, sondern entweicht gasförmig und verbrennt an der Öffnung der Röhre; erst wenn durch Anwendung einer Luftpumpe die Temp. bis auf —90° erniedrigt ist, erlöscht die Flamme und gleichzeitig sammelt sich in der Röhre eine farblose Fl. an, welche selbst bei —110° nicht erstarrt. In einer durch fl. C_2H_4 auf —102.5° abgekühlten Röhre verflüssigt sich PH_3 mit Leichtigkeit und ist auch dann zum Erstarren zu bringen. (S. bei Thermisches, unter d). H. OLSZEWSKI (*Monatsh.* **7**, (1886) 372; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 739; *J. B.* **1886**, 323). — PH_3 kann leicht bei gewöhnlicher Temp. unter 30 Atm. Druck verflüssigt werden. S. SKINNER (*Proc. Roy. Soc.* **42**, (1887) 283; *J. B.* **1887**, 424).

b) *Optisches.* — Brechungsexponent gegen Luft für Na-Licht bei 17.5°: 1.317, für weißes Licht bei 11°: 1.323. BLEEKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, (1884) 339; *J. B.* **1884**, 284). — n_0 für weißes Licht: 1.000789. DULONG (*Ann. Chim. Phys.* **31**, (1826) 154); J. W. BRÜHL (*Z. physik. Chem.* **7**, (1891) 25).

c) *Spez. Gew.* — D. (Luft = 1) 1.214 (ber. 1.175), DUMAS. (LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen* 223). — D. beim Kp.: 0.744. MC. INTOSH u. B. D. STEELE (*Proc. Roy. Soc.* **73**, (1904) 450; *C.-B.* **1904** II, 398).

1 Liter PH_3 wiegt unter 45° im Meeresniveau 1.520 g. DUMAS.

d) *Thermisches.* — Siedet in der Nähe von —85°, erstarrt bei —133.5° zu einer kristallinischen, etwas durchscheinenden M. und beginnt bei —132.5° zu schmelzen. K. OLSZEWSKI. Kp.: —86.2°. MC. INTOSH u. B. D. STEELE.

Die Entzündungstemp. des reinen PH_3 liegt über 100°, denn man kann das Gas durch sd. W. leiten, ohne daß eine Verbrennungserscheinung beobachtet würde. Andererseits bringt schon die Reibung des Glasstöpsels in einer Glasflasche Entzündung hervor. A. W. HOFMANN.

Bildungswärme. — $P + 3H = PH_3$ . . . . + 36600 Cal. J. OGIER (*Compt. rend.* **87**, (1878) 210; *C.-B.* **1878**, 618; *J. B.* **1878**, 98). — $P + H_3 = PH_3$(Gas) . . . . + 11600 Cal. J. OGIER (*Compt. rend.* **89**, (1879) 707; *Bull. soc. chim.* [2] **32**, (1879) 485; *J. B.* **1879**, 119; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 5; *J. B.* **1880**, 113). — $P + H_3 = PH_3$ + 11.6 Cal. BERTHELOT u. P. PETIT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 546; *C.-B.* **1889** I, 532; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 285).

Dampfdruck. —

bei	—105.9°	—101.2°	—97.7°	—93.1°	—86.6°
mm	237	319	393	498	719

MC. INTOSH u. B. D. STEELE.

Molekulare Oberflächenenergie: 1.4. MC. INTOSH u. B. D. STEELE.

e) *Kritische Daten.* — Kritische Temp.: 54°, S. SKINNER; 52.8°, LEDUC u. SACERDOTE (*Compt. rend.* **125**, (1897) 397); 51.3°, E. BRINER (*J. Chim. Phys.* **4**, (1906) 476; *C.-B.* **1907** I, 212). — Kritischer Druck: 70.5 Atm., S. SKINNER; 64 Atm., LEDUC u. SACERDOTE; 64.5 Atm., E. BRINER. — Kritisches Vol.: 4.6. S. SKINNER.

t.	Atm.	D. des fl. PH_3
49.4°	62.4	0.417
44.4°	56.1	0.469
39.4°	50.8	0.502
29.4°	41.3	0.536
24.6°	37.1	0.545
18.4°	32.6	0.559
8.4°	27.2	0.595
2.4°	23.4	0.618

S. SKINNER.

f) *Verhalten als Lösungsmittel.* — Fl. PH_3 hat nicht die Fähigkeit, mit gewissen anderen Stoffen elektrisch leitende Lsgg. zu bilden. MC. INTOSH u. B. D. STEELE.

g) *Löslichkeit.* — 1 Vol. H_2O absorbiert 0.1122 Vol., DYBKOWSKY, 0.125 Vol. schwerentzündlichen PH_3, H. DAVY; es absorbiert 0.018 Vol., GENGEMBRE, 0.0214 Vol., HENRY, 0.025 Vol., DAVY, 0.125 Vol., DALTON, 0.25 Vol. leichtentzündlichen PH_3. RAYMOND. — Das mit PH_3 beladene W. riecht wie das Gas, schmeckt herb, fade und widrig, RAYMOND, äußerst bitter. THOMSON. — Es entwickelt beim Kochen das absorbierte Gas im unveränderten Zustande. Es leuchtet nicht im Dunkeln. Der Luft (und zugleich wohl dem Lichte) ausgesetzt, entwickelt es H und setzt roten P ab. RAYMOND.

Komprimiert man PH_3 bei Ggw. von W., so schwimmt das verdichtete Gas auf dem W., während ein Teil sich löst; vermindert man dann den Druck plötzlich, so bildet sich ein weißes kristallinisches Produkt, welches wieder verschwindet, sobald die Druckverminderung eine gewisse Grenze überschritten hat. Die Kristallbildung erfolgt

bei	2.2°	4.0°	9.0°	15°	20.0°
unter Atm.	2.8	3.0	5.1	9.8	15.1

Der kritische Punkt, d. h. die Temp., oberhalb welcher das Prod. überhaupt nicht mehr entsteht, ist 28°. L. CAILLETET u. BORDET (*Compt. rend.* **95**, (1882) 58; *Ber.* **15**, (1882) 2227; *J. B.* **1882**, 14). — Wird PH_3 bei Ggw. von W. verflüssigt, so bildet sich ein kristallinisches Hydrat. S. SKINNER. — PH_3 wird von A., Ae. und flüchtigen Ölen absorbiert. H. DAVY. — Defibriniertes und mit Luft geschütteltes Hundeblut absorbiert 0.2673 Vol., O-freies Blut 0.13 Vol. schwerentzündlichen PH_3. DYBKOWSKY. — 1 Vol. unter Hg gelöschte, aus Kokosnuß bereitete Holzkohle absorbiert bei gewöhnlicher Temp. 69.1 Vol. PH_3 (reduziert auf 0° und 760 mm Druck); 1 Vol. Campechenholzkohle absorbiert unter denselben Verhältnissen 27.5 Vol. J. HUNTER (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 116; *Z. Chem.* **1865**, 318; *J. B.* **1865**, 44).

h) *Verhalten am Licht.* — Durch Einw. des Sonnenlichtes wird das selbstentzündliche Gas in schwerentzündliches umgewandelt, indem der darin enthaltene Dampf von P_2H_4 in P_4H_2, welcher einen orangeroten Absatz bildet, und PH_3 zerlegt wird. Ähnlich wirken Zusatz eines Gemisches von gleichen Teilen CO_2 und Luft und sämtliche Körper, welche Zers. des P_2H_4 bewirken (s. S. 58). P. THÉNARD. — Das aus P und Kalkmilch durch sehr schwaches Erwärmen erhaltene Gas, über ausgekochtem W. in einer Flasche von dünnem Glase im Dunkeln aufbewahrt, setzt nichts ab und behält seine leichte Entzündlichkeit; im Tageslichte färbt sich das W. in zwei Stunden gelb durch Zers. des absorbierten Gases und Abscheidung von P_4H_2; dann setzt auch das übrige Gas noch P_4H_2 ab, und zwar um so schneller, je kräftiger das Licht ist; das Gas wird dadurch schwerentzündlich. Besteht die Flasche aus dickem Glase, so bleibt das Gas in dem schwachen Tageslichte während dreier Wintermonate leichtentzündlich, aber im Tageslicht des Mais wird es völlig zersetzt. Im Sonnenlicht verliert das Gas über W. in 2 bis 3 Stunden seine leichte Entzündlichkeit und erzeugt nach 6 bis 8 Stunden keinen Nebel mehr an der Luft. Öfteres Abspülen der gelben Schicht, womit sich die Wandungen der Flasche bekleiden, beschleunigt die Zers. Das Gew. des abgesetzten P_4H_2 beträgt ungefähr $^1/_{30}$ des angewandten Gases. — Das völlig getrocknete leichtentzündliche Gas bleibt im Tageslicht ganz unverändert, und selbst 60 Stunden lang im Sonnenlicht des Juni; aber bei längerer Einw. desselben erfolgt teilweise Zers., wodurch das Gas zwar seine leichte Entzündlichkeit verliert, aber an der Luft noch weiße Nebel gibt und, über W. dem Lichte dargeboten, noch P_4H_2 abscheidet. — Lufthaltiges W. im Dunkeln oxydiert allmählich einen Teil vom P_4H_2 des absorbierten Gases und schlägt den andern Teil nieder, doch wirkt es langsamer als Licht. LE VERRIER. — Das leichtentzündliche Gas setzt am Sonnenlichte rote Phosphorsubstanz (s. S. 76) ab. A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 348). — Es setzt auch im Dunkeln über (lufthaltigem) W. Phosphor ab, besonders beim Abkühlen, und zeigt sich jetzt nur dann bei gewöhnlicher Temp. entzündlich, wenn es in größerer Menge auf einmal an die Luft gebracht wird. VAUQUELIN. — Nach H. ROSE setzt das leichtentzündliche Gas über Hg im Sonnenlichte nichts ab, wenn es nicht P-Dampf enthielt. — Man kann den unreinen, über Hg aufgefangenen PH_3 im trockenen Zustande oberhalb +10° dem direkten Sonnenlichte aussetzen, ohne daß er sich im mindesten verändert, und auch die Sonnenwärme ruft bei Abwesenheit des Lichtes keine Veränderung hervor. D. AMATO.

i) *Verhalten gegen den elektrischen Strom.* — PH_3 wird durch den Induktionsfunken in roten P und sein 1½faches Vol. H zersetzt. Eine elektrisch glühende Fe- oder Pt-Drahtspirale wirkt ähnlich, und bei letzterer bildet sich Platinphosphid. H. Buff u. A. W. Hofmann (*Ann.* **113**, (1860) 129; *C.-B.* **1860**, 374; *J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 317; *J. B.* **1860**, 30). — 1 Vol. leichtentzündliches Gas setzt bei wiederholtem Durchschlagen des Induktionsfunkens den P als rotes Häutchen ab und verwandelt sich in 1⅓ (eigentlich 1½) Vol. reinen Wasserstoff. Dalton. — Das schwerentzündliche Gas setzt beim (kürzeren? Kraut) Elektrisieren P ab und wird leichtentzündlich. Graham. — Durch kondensierte elektrische Ausströmungen wird PH_3 unvollständig zersetzt; zuerst wird P_2H_4, dann P_4H_2 und endlich ein Körper gebildet, der roter P zu sein scheint. P. u. A. Thénard (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1508; *J. B.* **1873**, 119). — Die Geschwindigkeit der Zers. von PH_3 ist proportional der Konz. des Gases, doch kann durch entglaste Gefäßwände die Rk. bedeutend beschleunigt werden. Die Gleichgewichtskonstanten betragen für:

t° =	310°	367°	440°	512°
k =	0.00021	0.00067	0.0025	0.0081

D. M. Kooij (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 155; *C.-B.* **1893** II, 908; *Ber.* **27**, (1894) Ref. 235). — PH_3 wird durch dielektrische Überströmung ziemlich glatt nach: $4PH_3 = 5H_2 + P_4H_2$ zersetzt. Berthelot (*Compt. rend.* **82**, (1876) 1360; *J. B.* **1876**, 132; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, (1876) 101; *J. B.* **1876**, 165). — Mit blendend rotgefärbtem Lichte erglänzt der elektrische Lichtbogen im PH_3-Gase. Unter starker Volumvergrößerung werden rote Wolken von P gebildet; die Glaswände überziehen sich mit einem Anflug von rotem P, welchem aber viel gewöhnlicher P beigemischt ist. Lepsius (*Ber.* **23**, (1890) 1644; *C.-B.* **1890** II, 195).

Nachweis der Zus. des PH_3 durch den elektrischen Funken als Vorlesungsversuch: A. W. Hofmann (*Ber.* **4**, (1871) 200 u. 243; *Z. Chem.* **1871**, 380 u. 455; *J. B.* **1871**, 197).

k) *Spektrum.* — In der grüngefärbten Flamme des PH_3-Gases finden sich zwei intensiv grüngefärbte Linien, von welchen eine mit einer Linie im Spektrum des Ba zusammenfällt. P. Christofele u. F. Beilstein (*Compt. rend.* **56**, (1863) 939; *Z. Chem.* **1863**, 187; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 465; *J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 442; *J. B.* **1863**, 111). G. Salet (*Bull. soc. chim.* [2] **16**, (1871) 195; *J. B.* **1871**, 165). — Das Spektrum des PH_3-Gases ist ganz verschieden von dem des P und kann auch nicht den glühenden PH_3-Mol. eigentümlich sein, da diese bei der Glühhitze in P und H zerfallen; es muß also der chemische Prozeß am inneren Mantel der grüngefärbten Flamme des brennenden PH_3 selbst die Aussendung von Strahlen von ganz bestimmter Brechbarkeit veranlassen. K. B. Hofmann (*Pogg.* **147**, (1872) 92; *J. B.* **1872**, 142).

IV. *Chemisches Verhalten.* a) *An der Luft, in O und beim Erhitzen.* — Unterhält das Brennen nicht; entzündet sich nicht von selbst an der Luft, aber durch Erwärmen auf 149°, H. Davy, über 100°. P. Thénard. — Beimischung von Dampf des P_2H_4, schon in sehr geringer Menge, selbst wenn er nur 1/500 vom Gew. des PH_3 beträgt, erteilt dem PH_3 die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden. Bei allen Bildungsweisen des PH_3, wo zugleich P_2H_4 gebildet wird, ohne sofort zersetzt zu werden, entsteht daher „selbstentzündliches (leichtentzündliches) Phosphorwasserstoffgas". P. Thénard. In die Flamme des aus $Ca(OH)_2$ und P entwickelten PH_3 kann man lange ein Schwefelholz hineinhalten, ohne daß es sich entzündet. J. M. Merrick (*Am. Chemist* **6**, (1875) 201; *J. B.* **1875**, 152).

α) *Rasche Verbrennung.* — Das leichtentzündliche Gas entflammt bei gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem Luftdruck in Berührung mit Luft oder O. — Auch durch eine 7 Fuß lange Röhre geleitet, die mit einer Kältemischung umgeben ist, worin Hg gefriert, entflammt es beim Austritt in die Luft, deren Temp. —15° beträgt. H. Rose. — Die Entflammung ein-

zelner Blasen in der Luft erfolgt mit sehr lebhaftem weißen Lichte und unter Bildung eines dicken weißen ringförmigen Nebels von P_2O_5. Im O ist die Verbrennung äußerst glänzend, blitzähnlich, mit heftiger Erschütterung und bei größeren Mengen mit Zerschmetterung des Gefäßes verknüpft. Es entsteht hierbei, wenn es nicht an O fehlt, P_2O_5 und W., aber ein kleiner Teil des P bleibt unverbrannt und lagert sich als gelbrote Haut von rotem P auf das W. und an die Gefäße ab. Das schwerentzündliche Gas zeigt keine Entflammung in Luft oder O bei gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem oder verstärktem Luftdruck; bei gewöhnlichem Luftdruck erfolgt sie erst bei 149°, H. DAVY; bei gewöhnlicher Temp. erfolgt sie, wenn das Gasgemenge ausgedehnt wird. HOUTON LABILLARDIÈRE. — Man umgibt eine starke Glasröhre mit einem starken Drahtnetze (weil sie leicht zerschmettert wird), und läßt in sie O und schwerentzündliches Gas eintreten, während sie sich, mit Hg gefüllt, in einer sehr geneigten Lage über Hg befindet; sowie man die Röhre aufrecht stellt, so daß die Hg-Säule unter dem Gemenge dasselbe um ungefähr 20 cm ausdehnt, erfolgt die Verpuffung. HOUTON LABILLARDIÈRE. — Die Verpuffung durch Niveauwechsel tritt besonders leicht bei einem Überschusse von PH_3 ein, z. B. bei 2 Vol. PH_3 auf 1 Vol. O; das Gemenge von 1 Vol. PH_3 mit 1.5 Vol. O entzündet sich fast nie beim Aufrechtstellen der Röhre, wenn man den O eintreten läßt. DUMAS. — Läßt man ein Gemenge von 1 Vol. schwerentzündlichem Gase und 3 Vol. O über Hg in eine Röhre treten, die schon etwas O enthält, so stellt sich keine Entflammung ein; hat man diese aber durch Erhitzen bewerkstelligt, so entzündet sich jetzt jede Blase des Gemenges, welche man nach völligem Abkühlen der Röhre zum übrigen O treten läßt. H. ROSE. — Das schwerentzündliche Gas, mit Luft gemengt und unter gewöhnlichem Luftdrucke über Hg aufbewahrt, explodiert jedesmal nach einigen Stunden. H. ROSE. — Bei der Verpuffung mit überschüssiger Luft oder O verzehrt 1 Vol. leicht- oder schwerentzündlicher PH_3 2 Vol. O. — Der Zus. nach enthalten 4 Vol. PH_3 6 Vol. H, welche 3 Vol. O verzehren, um W. zu bilden und 1 Vol. P-Dampf, welcher 5 Vol. O zur B. von P_2O_5 braucht. — Leichtentzündliches, in Blasen zu überschüssigem O tretendes Gas setzt einen Teil des P als gelbrotes Häutchen ab und verbraucht dann weniger O. Um die vollständige Verbrennung zu erhalten, mengt DUMAS das leichtentzündliche Gas mit einem gleichen Vol. CO_2 und ebenso den O, läßt dann die beiden Gemenge zusammentreten und veranlaßt die Entflammung durch Erhitzen auf 120°; hierbei werden nach ihm von 1 Vol. leichtbrennbarem Gase nur 1.83 Vol. O verbraucht und er vermutet, da die Verpuffung mit schwacher Lichterscheinung stattfinde, daß hierbei nicht H_3PO_4, sondern H_3PO_3 gebildet werde, was H. ROSE mit Recht für unwahrscheinlich hält. Auch verbrauchte nach BUFF 1 Vol. leichtentzündliches Gas, mit 3 Vol. CO_2 und dann mit überschüssigem O gemengt, beim Verpuffen 2 Vol. von diesem. Auch nach DALTONS späterer Angabe verbraucht 1 Vol. leichtentzündliches Gas 2 Vol. O. — Das schwerentzündliche Gas, mit überschüssigem O zum Verpuffen gebracht, absorbiert nicht ganz 2 Vol., weil sich etwas P unverbrannt niederschlägt, H. DAVY; es verbraucht genau 2 Vol. DUMAS. Fehlt es im Gemenge an O, so verbrennt vorzugsweise der P und es bleibt reiner H zurück, dessen Vol. bisweilen $^1/_8$ mehr beträgt, als das des schwerentzündlichen Gases. H. DAVY. — Das Gemenge aus 1 Vol. schwerentzündlichem Gase und $1^1/_2$ Vol. O zerfällt, in einem engen Rohre durch den Induktionsfunken entzündet, unter schwacher Verpuffung, ohne P abzusetzen, in W. und H_3PO_3 und hinterläßt einen geringen, bald aus H, bald aus H und O, bald aus PH_3 bestehenden Rückstand. 1.5 Vol. H nehmen $^3/_4$ Vol. O und $^1/_4$ Vol. P-Dampf nimmt, um H_3PO_3 zu bilden, $^3/_4$ Vol. O auf; $^3/_4 + ^3/_4 = 1^1/_2$. DUMAS. — Ein Gemenge von 2 Vol. PH_3 und 1 Vol. O, durch Verd. verpufft, setzt viel P ab und hinterläßt einen aus reinem H und aus PH_3 bestehenden Rückstand. DUMAS. — Das aus PH_4J bereitete Gas entzündet sich infolge seiner Reinheit weit leichter, als die auf andere Weise dargestellten Prodd. A. W. HOFMANN. — PH_3 explodiert spontan bei Ggw. von O nur bei hinreichend kleinen Drucken. Läßt man PH_3 und O im möglichst trockenen Zustande und im Verhältnisse 2:3 unter stark vermindertem Drucke zusammentreten, so vereinigen sie sich unter blendender Lichterscheinung zu H_3PO_3 nach: $2PH_3 + 3O_2 = 2H_3PO_3$. Läßt man die Gase aber langsam zusammentreten, so tritt im Dunkeln anstatt der hellen H_3PO_3-Flamme eine grünblau gefärbte, intermittierende Verbrennungserscheinung auf; es verschwinden je ein Vol. von PH_3 und O_2 und es entsteht ein Vol. H, so daß es sich um die Rk.: $PH_3 + O_2 = H_2 + PO_2H$ handeln muß. Wenn die Mischung beider Gase durch allmähliche Diffussion bei geringem Drucke bewirkt wird, scheiden sich glänzende, fadenförmige Kristalle, vermutlich von der Zus. HPO_2 ab, die bei 80° noch nicht geschmolzen sind und mit W. H_3PO_3 liefern. Die Geschwindigkeit

der Rk. schwankt auch bei gleichen Druck-, Temp.- und Mengenverhältnissen innerhalb weiter Grenzen. Arbeitet man mit ganz trockenen Gasen, so tritt spontane Verbrennung auch bei äußerster Verd. ein und eine untere Explosionsgrenze existiert nicht; die obere Grenze liegt bei 0.1 Atm. Wasserstoff. J. VAN DE STADT (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 322; *C.-B.* **1893** II, 931; *Ber.* **27**, (1894) Ref. 187).

β) *Langsame Verbrennung.* — Treten leichtentzündliches Gas und O in einer Röhre von nur 8 mm Durchmesser zusammen, so erfolgt keine Entflammung, weil die Wandungen abkühlend wirken. DALTON. Hierbei verbraucht nach THOMSON 1 Vol. PH_3 $^1/_2$ (wohl richtiger $^3/_4$, KRAUT) Vol. O und bildet H_3PO_3, während 1 Vol. (wohl richtiger 1.5 Vol., KRAUT) reiner H zurückbleibt. — Sowohl leicht- als schwerentzündlicher PH_3 erleiden über lufthaltigem W. eine ähnliche langsame Verbrennung und das leichtentzündliche verliert dabei bald seine leichte Entzündlichkeit.

Erhitzt man leichtentzündliches Gas in einer Glasröhre über Hg stark durch Kohlen, so setzt es keinen P ab, verliert aber seine leichte Entzündlichkeit. A. VOGEL. — Nach GRAHAM verliert das leichtentzündliche Gas seine leichte Entzündlichkeit unter folgenden Umständen: α) Beim Aufbewahren über lufthaltigem W., ohne daß sich dabei P absetzt, oder beim Zumengen von wenig Luft, weshalb schon Kork oder $CaSO_4,2H_2O$ durch die in ihren Poren enthaltene Luft das Gas schwerentzündlich machen. — β) Durch Beimengen von ungefähr 5 Vol. H, 2 Vol. CO_2, 1 Vol. C_2H_4, $^1/_2$ Vol. H_2S, $^1/_3$ Vol. NH_3, $^1/_{10}$ Vol. NO, oder $^1/_{20}$ Vol. HCl zu 1 Vol. leichtentzündlichem Gase. Das mit $^1/_{10}$ Vol. NO gemengte Gas gibt an der Luft rote Dämpfe, das mit $^1/_{20}$ Vol. NO gemengte entzündet sich erst, während die Blase in der Luft aufsteigt, mit einer Art von Knall. — γ) Konz. H_3PO_4, H_2SO_4 oder H_3AsO_4, mit denen die Wandungen des Gefäßes befeuchtet sind, heben die leichte Entzündlichkeit, z. T. unter wechselseitiger Zers., in 2 bis 3 Minuten auf; auch As_2O_3 und Hg_2O wirken schnell, KOH erst in einigen Stunden. — δ) K für sich und sogar eine Lsg., die 1 Gran K in 50 Pfund Hg enthält, worüber das Gas steht, machen es in wenigen Minuten schwerentzündlich. — ε) 1 Vol. glühend unter Hg abgekühlte Holzkohle, die man in 500 Vol. leichtentzündliches Gas bringt, absorbiert in 5 Minuten 10 Vol. und macht den Rest in $^1/_2$ Stunde schwerentzündlich, wohl durch Absorption des besonderen, die leichte Entzündlichkeit hervorrufenden Stoffes. Beim Erhitzen entwickelt die Kohle schwerentzündliches Gas; bei 50 Vol. Gas erfolgt die Wirkung von 1 Vol. Kohle in 5 Minuten. Ähnlich wirkt gebrannter Thon. In W. gelöschte Kohle dagegen, sowie Pt-Schwamm, HgO und $FeSO_4$-Lsg. heben die leichte Entzündlichkeit nicht auf. GRAHAM.

Verbrennung des PH_3 mit O als Vorlesungsversuch: J. LANG (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **18**, (1905) 202; *C.-B.* **1905** II, 949).

Über die Ursachen der verschieden leichten Entzündlichkeit des PH_3 wurden folgende Ansichten ausgesprochen:

DUMAS betrachtet das leichtentzündliche Gas als Phosphorwasserstoffgas im Maximum PH_2, das schwerentzündliche als Phosphorwasserstoffgas im Minimum PH_3. Aber H. ROSE zeigte, daß beide Gase gleich zusammengesetzt seien und gleiche Dichte besäßen. Der um etwas größere P-Gehalt des leichtentzündlichen Gases rührt nach ihm von P-Dampf oder vielleicht Wasserstoffphosphor her, welcher aus dem Gase entfernt werden kann, ohne daß dieses die Selbstentzündlichkeit verliert, die es alsdann selbst nach zweijähriger Einwirkung von Sonnenlicht behält, während hingegen schwerentzündliches Gas, in dem der P verdampft ist, nach dem Abkühlen sich nicht leichtentzündlich zeigt, es wohl aber mitunter von selbst wird nach längerem Aufbewahren über Hg. Er betrachtete daher beide Gase als isomer, obgleich wie er selbst angab, beide völlig identische Verbb. mit HJ und mit mehreren Metallchloriden geben. Die ferner von ihm angeführte Tatsache, daß man aus den Verbb. mit Metallchloriden, seien diese mit leicht- oder schwerentzündlichem Gase dargestellt, bei der Zers. durch NH_3 immer leichtentzündliches, durch andere Fll. schwerentzündliches Gas erhalte, erklärte P. THÉNARD dahin, daß bei der Zers. durch NH_3 eine Temp. von über 100° erzeugt werde, bei der auch das schwerentzündliche Gas sich entzünde. — GRAHAM schloß aus ROSES Analysen und den oben angeführten Versuchen, daß das leichtentzündliche Gas bei wesentlich gleicher Zus. Spuren eines fremdartigen Körpers enthalte, der die Selbstentzündlichkeit bewirke, der jedoch nicht N_2O_3 sein könne, aber vielleicht eine niedere Oxydationssufe des Stickstoffs. LE VERRIER vermutete, daß die Gegenwart eines anderen Phosphorwasserstoffes, wahrscheinlich von P_2H_4, die Ursache der Leichtentzündlichkeit sei. P. THÉNARD fand, daß P_2H_4, den er aus dem leichtentzündlichen Gase darstellte und analysierte, die Ursache der Entzündlichkeit sei. — BONET Y BONFIL (*J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 247; *J. B.* **1851**, 313) hält die Annahme der Ggw. von P_2H_4 nicht für nötig zur Erklärung der Selbstentzündlichkeit; er vermutet,

daß der P in den beiden Gasen in verschiedenen Zuständen vorhanden sei. — Nach J. W. RETGERS (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 265; *C.-B.* **1894** II, 772) ist ein Gehalt an P_2H_4 die Ursache der Selbstentzündlichkeit. — S. auch D. AMATO (*Gazz. chim. ital.* **14**, (1884) 58; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 558; *J. B.* **1884**, 307).

b) *Gegen Halogene.* — PH_3 entzündet sich bei gewöhnlicher Temp. im Cl-Gase mit glänzend grünweißem Lichte und verwandelt sich mit 4 Vol. desselben in HCl und PCl_5. — $1^1/_2$ Vol. H nehmen $1^1/_2$ Vol. Cl und $^1/_4$ Vol. P-Dampf nimmt $2^1/_2$ Vol. Cl auf: $1^1/_2 + 2^1/_2 = 4$. — Nach THOMSON soll 1 Vol. leichtentzündliches Gas nur 3 Vol. Cl verzehren, aber beim schwerentzündlichen fand H. DAVY das Verhältnis von 1:4. — Das aus PH_4J erhaltene Gas entflammt bei der Berührung mit Cl-Wasser. A. W. HOFMANN. — Br fällt aus dem leicht entzündlichen Gase unter Wärmeentw. P und bildet HBr. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 337; *Schw.* **48**, (1826) 61; *Pogg.* **8**, (1826) 114, 319 u. 461; *N. Tr.* **14** I, 180; *Kastn. Arch.* **9**, 231; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 165). — Das aus PH_4J erhaltene Gas entflammt bei der Berührung mit Br-Wasser. A. W. HOFMANN. — J erzeugt mit leichtentzündlichem Gase Phosphorjodid und HJ neben freiem Wasserstoff. THOMSON. Der H war wohl bereits beigemengt gewesen. KRAUT. — Bei gelindem Erwärmen von J mit trockenem PH_3 bilden sich Kristalle von PH_4J nach: $5J + 4PH_3 = PJ_2 + 3PH_4J$. A. W. HOFMANN (*Ann.* **103**, (1857) 355; *J. B.* **1857**, 109).

c) *Gegen Schwefel.* — Wird S in PH_3 erhitzt, so bildet sich H_2S und Schwefelphosphor. — 1 Vol. PH_3 sollte 1.5 Vol. H_2S liefern; da dieser aber vom Schwefelphosphor absorbiert wird, erhält man weniger. — THOMSON erhielt von 1 Vol. leichtentzündlichem Gase 1 Vol. H_2S, VAUQUELIN 1.1 Vol. H_2S; DUMAS erhielt von 1 Vol. schwerentzündlichem Gase 1.35 und H. DAVY gar 2 Vol. H_2S. — PH_3 reagiert mit S unter B. eines rotgelben Phosphorsulfides und H_2S. FR. JONES (*J. Chem. Soc.* **1**, (1876) 641; *J. B.* **1876**, 269).

d) *Gegen Säuren, deren Anhydride und Halogenide.* — Durch Zusatz sehr geringer Mengen von N_2O_3 wird PH_3 selbstentzündlich. GRAHAM. — Um PH_3 durch Beimengung einer Spur von N_2O_3 selbstentzündlich zu machen, verfährt man nach GRAHAM folgendermaßen: α) Man bringt zum schwerentzündlichen Gase über Hg eine kleine mit N_2O_3 gefüllte Glaskugel; das N_2O_3 verdunstet unter B. eines geringen weißen Nebels; das erhaltene Gemenge ist wegen zu großen Gehaltes an N_2O_3 nicht leichtentzündlich, verwandelt aber große Mengen von schwerentzündlichem Gase in leichtentzündliches. 1 T. Dampf von N_2O_3 auf 1000 bis 10000 T. schwerentzündliches Gas ist hinreichend. — β) Man bringt zum Gase über Hg einen Tropfen konz. HNO_3, welche durch ihre Einw. auf Hg salpetrige Säure entwickelt. — γ) Man leitet durch ein Gemisch von 1 T. englischer H_2SO_4 (weil diese etwas N_2O_3 zu enthalten pflegt) und 3 T. W. gleich nach dem Erkalten, noch ehe es seinen Gehalt an N_2O_3 an der Luft verloren hat, das schwerentzündliche Gas. — δ) Reiner H, dem schwerentzündlichen Gase beigemengt, macht dasselbe, wie schon H. ROSE zeigte, nicht leichtentzündlich; enthält aber der H eine Spur N_2O_3, so hat er diese Wirkung. Derartigen H erhält man beim Auflösen von Zn oder Fe in W. und englischer (N_2O_3 enthaltender) H_2SO_4 (nur der im Anfange entweichende H enthält N_2O_3 und ist hierdurch wirksam; 1 T. desselben macht $^1/_3$ bis 1 T. schwerentzündliches Gas leichtentzündlich), oder indem man reinen H durch das Gemisch von 1 T. englischer H_2SO_4 und 3 T. W. gleich nach dem Abkühlen leitet, oder indem man H mit einem frisch bereiteten Gemisch von rauchender HNO_3 und W. zusammenstellt. Reines NO, durch Waschen mit KOH von N_2O_3-Dämpfen befreit, verwandelt in keinem Verhältnisse das schwerentzündliche Gas in leichtentzündliches, aber 1 Vol. ungewaschenes NO gibt wegen der Beimengung von N_2O_3 mit 1000 bis 2000 Vol. schwerentzündlichem Gase ein leichtentzündliches Gemisch; dieses entsteht nicht bei mehr als $^1/_{1000}$ und bei weniger als $^1/_{2000}$ NO. GRAHAM. — Leitet man schwerentzündliches Gas durch reine HNO_3 von D. 1.34, so bleibt es unverändert; versetzt man die Säure mit 1 bis 2 Tropfen roter rauchender HNO_3, so wird das Gas selbstentzündlich; bei stärkerem Zusatz wird es in der Säure zersetzt. W. mit NO_2, W. oder auch reine HNO_3 mit geringen Mengen von Cl oder Br versetzt, üben keine Wirkung auf durchgeleiteten PH_3 aus. LANDOLT (*Ann.* **116**, (1860) 193; *J. B.* **1860**, 74). — Auch der reine, aus PH_4J entwickelte PH_3 wird beim Leiten durch HNO_3, welche eine Spur N_2O_3 enthält, selbstentzündlich. A. W. HOFMANN.

Das Gas, welches durch N_2O_3 leichte Entzündlichkeit erhalten hat, verliert dieselbe über Hg (welches N_2O_3 zersetzt) in acht Tagen, über W. später; es verliert sie schnell in Be-

rührung mit Kaliumamalgam, H_3PO_3, H_2SO_4 (welche wohl das N_2O_3 absorbiert), Kohle und flüchtigen Ölen, langsam in Berührung mit KOH, nicht mit H_3PO_4. GRAHAM. — PH_3 wird durch konz. HNO_3 mit Heftigkeit zersetzt. GRAHAM. — Hält man einen mit h. rauchender HNO_3 befeuchteten Glasstab über die Wasserfläche, aus der sich PH_3 entwickelt, so entzündet sich jede Gasblase; w. rauchende HNO_3, in einem mit nicht selbstentzündlichem PH_3 gefüllten Zylinder getropft, bewirkt heftige Verpuffung. A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, (1870) 660). — Mit einem Tropfen rauchender HNO_3 in Berührung gebracht, entflammt sich der aus PH_4J erhaltene PH_3 sogleich. A. W. HOFMANN. — Läßt man bei gewöhnlicher Temp. PH_3 durch konz. HNO_3 streichen, so wird diese reduziert und es entsteht selbstentzündliches Gas; bei —25° finden beide Erscheinungen nicht statt. A. BESSON (*Compt. rend.* **109**, (1889) 644; *C.-B.* **1889** I, 965; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 728).

Setzt sich mit SO_2 und H_2SO_3 bei gewöhnlicher Temp. in W. und Schwefelphosphor um. DALTON. — SO_2 gibt mit leichtentzündlichem Gas W. und Schwefelphosphor. BALARD. — H_2SO_3 reagiert mit PH_3 bei 60° bis 70° nach: α) $2PH_3 + 2H_2SO_3 = 2H_3PO_2 + 2H_2O + 2S$; β) $2H_3PO_2 + H_2SO_3 = 2H_3PO_3 + H_2O + S$; γ) $2H_3PO_3 + H_2SO_3 = 2H_3PO_4 + H_2O + S$. Bei Ggw. einer Spur von Hg verläuft die Rk. nach: $PH_3 + H_2SO_3 + Hg = H_3PO_2 + H_2O + HgS$. CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **16**, (1886) 169; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 816; *J. B.* **1886**, 342). — Entwickelt, bei gewöhnlicher Temp. über trockenes SO_3 geleitet, viel SO_2 und setzt roten P ab. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 140). Es erzeugt gelbe Nebel, die sich als gelbes Pulver absetzen und am folgenden Tage eine blaugefärbte Fl. (S in SO_3) bilden. AIMÉ (*J. Pharm.* **21**, 87; *J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 79). SO_3 gibt mit leichtentzündlichem Gase SO_2 unter Ausscheidung von S und P; konz. H_2SO_4 gibt dagegen S, P und Schwefelwasserstoff. BALARD. — Zersetzt bei gewöhnlicher Temp. konz. H_2SO_4 langsam unter Abscheidung von S, Entw. von SO_2 und B. von H_3PO_4. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 139). PH_3 reduziert H_2SO_4 außerordentlich energisch, ohne anfangs eine sichtbare Veränderung hervorzubringen; erst wenn die S. mit dem Gase gesättigt ist, erhitzt sie sich plötzlich so stark, daß eine Entzündung des PH_3 eintritt. Wird für Abkühlung Sorge getragen, so scheidet sich S ab und SO_2 bildet sich. W. R. H. (*Chem. N.* **34**, (1876) 14, 67 u. 167; *J. B.* **1876**, 197). — Wirkt auf $H_2S_5O_6$ nicht zersetzend. WACKENRODER (*N. Br. Arch.* **47**, 272; **48**, 140; *Ann.* **60**, (1846) 189). — PH_3 bildet in der Kälte mit SO_2Cl_2 einen braunrot gefärbten Nd. und HCl. Beim Erhitzen des Nd. auf 200° im Vakuum entsteht ein Sublimat von P_4S_3, der Rückstand ist P, welcher mit etwas P_4S_3 verunreinigt ist. Aus der Fl., in welcher der Nd. sich gebildet hatte, konnte SO_2Cl_2, $POCl_3$ und H_3PO_3 isoliert werden. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, (1896) 467; *Ber.* **29**, (1896) Ref. 266; *C.-B.* **1896** I, 792). — Gasförmiger PH_3 liefert mit $SOCl_2$ einen rötlichen, aus P und P_4S_3 bestehenden Nd. Die Fl. teilt sich bei fortgesetzter Einw. in zwei Schichten, von denen die obere aus $SOCl_2$, $POCl_3$ und $PSCl_3$ besteht; bei der Vakuum-Dest. dieser Schicht erhält man als Rückstand eine syrupöse Fl., aus welcher keine bestimmte Verb. isoliert werden kann. Die untere milchige Schicht enthält Cl, S, P, O und H und liefert ebenfalls keine wohldefinierte Verb. A. BESSON (*Compt. rend.* **123**, (1896) 884; *C.-B.* **1897** I, 12). — Durch Kompression gleicher Vol. von PH_3 und HCl auf 20 Atm. bei 14° entsteht PH_4Cl; die Vereinigung kann auch bei einem geringeren Drucke durch Kälte, bei gewöhnlichem Drucke durch Abkühlen auf —30° bis —35° herbeigeführt werden. J. OGIER (*Bull. soc. chim.* [2] **32**, (1879) 483; *J. B.* **1879**, 225). — Bringt man 4.6 Vol. fl. PH_3 nahe der kritischen Temp. mit 3.7 Vol. fl. HCl von fast derselben Temp. zusammen, so tritt Verb. unter Kondensation auf ungefähr die Hälfte des Vol. ein. S. SKINNER. — Cl_2O verpufft mit dem leichtentzündlichen Gase, wss. HOCl liefert H_3PO_4 und HCl. BALARD. — Ähnlich wirkt Chlorkalk. DALTON. — PH_3 verbindet sich mit HJ und HBr zu PH_4J und PH_4Br. (Vgl. diese.) Diese Verbb. sind denen des NH_3 analog zusammengesetzt; es ist gleichgültig, ob man zu ihrer Darst. schwer- oder

leichtentzündliches Gas anwendet. H. Rose. Vereinigt sich, wenn es mit trockenem HJ-Gase zusammentritt, mit diesem zu farblosen Kristallen von PH_4J. Houton Labillardière (*Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 304; *Gilb.* **68**, (1821) 253; *N. Tr.* **3** I, 189). — Wirkt auf P_2O_3 anscheinend weder in der Kälte, noch beim Erwärmen. Thorpe u. Tutton (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — Preßt man gleiche Vol. PH_3 und CO_2 bei Ggw. von W. zusammen, so erhält man eine weiße Kristall-M., die noch bei 22° existenzfähig ist und deshalb kein Gemenge von Kohlendioxydhydrat, welches sich schon bei 7° zersetzt, und Phosphorwasserstoffhydrat sein kann. Ebenso erhält man aus PH_3 und CS_2 und W. Hydrate. L. Cailletet u. Bordet. Beim Durchleiten einer Mischung von CO_2 und PH_3 durch ein erhitztes Glasrohr läßt sich weder die B. von Kohlenwasserstoffen C_nH_n, noch die von CH_4 mit Sicherheit nachweisen. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, (1858) 69; *Compt. rend.* **46**, (1858) 1102 u. 1161; *C.-B.* **1858**, 535; *J. B.* **1858**, 216).

Das leichtentzündliche Gas zersetzt sich mit H_3AsO_4, Graham, (wohl unter B. von Arsenphosphid und Wasser, Kraut). — Durch Einw. einer Lsg. von As_2O_3 in HCl auf PH_3 entsteht das Phosphid AsP. A. Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **13**, (1883) 328; *Ber.* **16**, (1883) 2279; *J. B.* **1883**, 437).

e) *Gegen N-Verbb.* S. auch S. 70. — Mit leichtentzündlichem PH_3 zersetzt sich NO bei gewöhnlicher Temp. meist in einigen Stunden unter B. von N und N_2O. Das durch den Induktionsfunken oder durch Zusatz von O entzündete Gemenge verpufft mit hellem Lichte unter Entw. von N und B. von W. und H_3PO_4. Dalton (*Ann. Phil.* **9**, (1817) 186). Leichtentzündlicher PH_3 verpufft mit N_2O schon bei gewöhnlicher Temp., Thénard; er verpufft aber erst, wenn hinzutretende Luft die Entzündung des PH_3 bewirkt, oder, und zwar sehr heftig, unter dem Einflusse des Induktionsfunkens. Dabei bildet 1 Vol. PH_3 mit 3 Vol. N_2O Wasser, H_3PO_4 und 3 Vol. Stickstoff. Thomson. Bei einem Überschusse von N_2O zersetzen sich 4 Vol. PH_3 mit 21 Vol. N_2O. Dumas (*Compt. rend.* **27**, (1848) 643; *Ann.* **68**, (1848) 224; *J. B.* **1847/48**, 382). Nach: $2PH_3 + 8N_2O = P_2O_5 + 3H_2O + 16N$ sollte sich 1 Vol. PH_3 mit 4 Vol. N_2O zersetzen. Kraut. Wird durch N_2O_4 fast gar nicht zersetzt. Graham.

f) *Gegen Halogenverbindungen.* — Mit PCl_3 reagiert PH_3 unter B. von HCl und Phosphor. H. Rose. R. Mahn (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **5**, (1869) 158; *Z. Chem.* **1869**, 729; *J. B.* **1869**, 235). — Reiner, nicht selbstentzündlicher PH_3 reagiert mit PCl_3 nur sehr langsam, mit PBr_3 dagegen rasch; das Prod. der Einw. ist nicht P, sondern P_4H_2. P. de Wilde (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, (1882) 771; *Ber.* **16**, (1883) 216; *J. B.* **1883**, 323). — PCl_3 wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf PH_3 unter B. von P_4H_2 und nicht von P. In der Kälte (bei —20°) findet die Einw. nicht statt; läßt man aber das Gemisch sich langsam auf gewöhnliche Temp. erwärmen, so entsteht ein reichlicher Absatz von P_4H_2 zum Zeichen, daß beträchtliche Mengen von PH_3 durch das PCl_3 in der Kälte absorbiert werden. Mit PBr_3 ist die Rk. dieselbe, findet aber schon bei —20° statt. Besson (*Compt. rend.* **111**, (1890) 972; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 67; *C.-B.* **1891** I, 253). PH_3 bildet mit PBr_5 zunächst PBr_3 und HBr nach: $3PBr_5 + PH_3 = 4PBr_3 + 3HBr$, dann auch P nach: $PBr_3 + PH_3 = 2P + 3HBr$. Gladstone (*Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40; *J. B.* **1849**, 243). PH_3 und BFl_3 sind bei gewöhnlicher Temp. ohne Einw. aufeinander; bei —30° findet Verb. statt, indessen wendet man besser eine noch niedrigere Temp. von —50° an.

Das Prod. entspricht der Zus. $2BrFl_3,PH_3$. BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 80; *C.-B.* **1890** I, 417; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 142). BCl_3 verbindet sich mit PH_3 unterhalb $+20^0$ unter Wärmeentw. zu BCl_3,PH_3. BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 516; *C.-B.* **1890** I, 790; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 274). — BBr_3 vereinigt sich mit PH_3 schon bei gewöhnlicher Temp. zu BBr_3,PH_3. A. BESSON (*Compt. rend.* **113**, (1891) 78; *C.-B.* **1891** II, 415; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 696). — PH_3 vereinigt sich mit $SiFl_4$ erst unter starkem Drucke und aus einem Gemische beider Gase (zweckmäßig im Verhältnis 3 : 2) werden bei -22^0 unter einem Drucke von 50 Atm. glänzende Kristalle erhalten. BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 80; *C.-B.* **1890** I, 417; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 142). Bei der Einw. von Si_2Cl_3 findet selbst noch bei -10^0 lebhafte Reduktion unter B. von P_4H_2 statt. BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 516; *C.-B.* **1890** I, 790; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 274). $SiCl_4$ wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht ein, während es bei -50^0 mehr als 40 Vol. des PH_3-Gases absorbiert, wobei eine noch nicht bei -60^0 erstarrende Lsg. entsteht; eine kristallisierte Verb. beider Körper bildet sich dagegen, wenn man sie im CAILLETET'schen Rohre erst zusammenpreßt und dann den Druck vermindert; alsdann erscheinen bei $+10^0$ und 20 Atm. Druck an den Wandungen der Röhre farblose Kristalle, welche bei $+10^0$ und unter 15 Atm. Druck verschwinden. Dieselbe kristallinische Verb. entsteht lediglich durch Abkühlung auf -35^0 aus dem Dampfe des Chlorides und niemals in Berührung mit dessen fl. Anteilen. $SiBr_4$ vermag sich ebenfalls mit PH_3 unter gewissen Umständen zu vereinigen. BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 240; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 169; *C.-B.* **1890** I, 573). — PH_3 gibt mit den Halogeniden des As ($AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3, $AsFl_3$) keine Verbb., wirkt aber lebhaft auf dieselben ein, indem sich Halogenwasserstoff entwickelt und ein fester Körper abscheidet, welcher nach anhaltendem Waschen mit W. aus einem braungefärbten, feinen Pulver und metallglänzenden Schuppen besteht; die beiden Prodd. können durch Schlämmen voneinander getrennt werden und zeigen dann annähernd die Zus. $PAsO_3$ und $PAsO_6$. BESSON (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1258; *C.-B.* **1890** II, 83; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 549). — $SbCl_5$ reagiert nach: $PH_3 + 4SbCl_5 = 4SbCl_3 + PCl_5 + 3HCl$. R. MAHN. — PH_3 gibt bei 100^0 mit festem $BiCl_3$ einen schwarzen Körper, wahrscheinlich BiP; bei der Einw. von PH_3 auf verd. $BiCl_3$-Lsg. entsteht ebenfalls ein schwarzes Prod., welches auf 210 T. Bi 24.07 T. P und 15.62 T. Cl enthält; bei Ggw. von konz. HCl wird die Lsg. nicht gefällt. A. CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **14**, (1884) 219; *Ber.* **17**, (1884) 562; *J. B.* **1884**, 441). Durch Einw. von PH_3 auf in wasserfreiem Ae. gel. $BiBr_3$ erhält man eine schwarze, hygroskopische Substanz, welche Bi, Br und P in den Verhältnissen Bi_3Br_7P enthält. A. CAVAZZI u. D. TIROLI (*Gazz. chim. ital.* **21**, (1891) 306; *C.-B.* **1891** II, 917). — $SnCl_4$ setzt sich mit PH_3 nach: $3SnCl_4 + 2PH_3 = Sn_3Cl_6P_2 + 6HCl$ um. R. MAHN.

g) *Gegen Metalle.* — Viele Metalle, wie K, Zn, Fe, Cu und Sb entziehen dem Gase in der Hitze den P unter B. von Metallphosphiden und hinterlassen $1^1/_2$ Vol. reinen H. — Aus 1 Vol. leichtentzündlichem Gase scheidet K nach H. DAVY u. DALTON 1.33 Vol., nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD 1.5 Vol. reinen H aus. — Mit Zn oder Sb erhielt BUFF ebenfalls 1.5 Vol. H. — 1 Vol. schwerentzündliches Gas liefert mit glühendem Fe oder Cu 1.49 und 1.52 Vol. Wasserstoff, DUMAS, mit glühendem Cu 1.5 Vol., BUFF, mit K (wohl wegen vorhandener Feuchtigkeit, KRAUT) 2 Vol. H. DAVY. — Leitet man PH_3 in Kaliumammonium, das in fl. NH_3 gelöst ist, ein, so verschwindet er allmählich und es entwickelt sich H. Man erhält zuletzt eine das Licht

sehr stark brechende Fl., die in dieser Beziehung dem CS_2 sehr stark ähnelt und aus der sich beim Entweichen des NH_3 feine, weiße Nadeln von der Zus. KPH_2 abscheiden. Beim Einleiten von PH_3 in Natriumammonium (in fl. NH_3 gelöst) erhält man keine kristallisierte Sbst.; das Rk.-Prod. besteht aus $NaPH_2$ und NH_3. A. JOANNIS. — Cu wirkt erst bei 180° bis 200° auf PH_3 unter B. des graugefärbten Phosphides Cu_3P ein. E. RUBENOVITCH (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1398; *C.-B.* **1899** II, 176).

h) *Gegen Metalloxyde und -salze.* — PH_3 schwärzt rotes Cu_2O sofort unter B. von Cu_3P. E. RUBENOVITCH. — Es reduziert Tl_2O zu Tl. KULISCH. — Das leichtentzündliche Gas zersetzt sich langsam mit Hg_2O, nicht mit HgO. GRAHAM. Es setzt sich leicht mit schwach erhitztem Cu_2O oder CuO zu W., H_3PO_4 und Kupferphosphid um. H. ROSE. — Mehrere Halogenide setzen sich mit PH_3 bei gelindem Erwärmen in Halogenwasserstoff, dessen Vol. das Dreifache vom PH_3 beträgt, und in das betr. Phosphid um; mit anderen Halogeniden bildet es Verbb., die denen des NH_3 analog zusammengesetzt sind; es ist gleichgültig, ob man zu ihrer Darst. leicht- oder schwerentzündliches Gas anwendet. H. ROSE. — PH_3 wird durch die Lsgg. der Leichtmetallsalze weder in der Kälte, noch bei Siedehitze verändert. Auf Lsgg. der Schwermetallsalze wirkt PH_3 in zwei Richtungen, indem die Salze entweder reduziert werden oder Metallphosphide entstehen. In den meisten Fällen verlaufen beide Rkk. nebeneinander, so daß Gemische von Metallen mit Metallphosphiden entstehen. P. KULISCH (*Ann.* **231**, (1885) 327; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 205; *C.-B.* **1885**, 805; *J. B.* **1885**, 431). — Beim Einleiten von schwerentzündlichem PH_3 in die wss. Lsgg. der Salze der Erdalkalien, Alkalien und Erden bilden sich die entspr. Phosphite und Hypophosphite. A. WINKLER (*Pogg.* **111**, (1860) 443; *J. B.* **1860**, 75). — Der in W. gelöste PH_3 fällt nicht die Salze von Mn, Zn und Fe, wohl aber die von Pb, Cu, Hg, Ag und Au. RAYMOND. THOMSON. NaCl, KCl, $BaCl_2$ und $CaCl_2$ werden durch PH_3 weder in der Kälte, noch bei Siedehitze verändert, ebenso Na_2CO_3. P. KULISCH. — Das leichtentzündliche Gas zersetzt $CrCl_3$ bei stärkerem Erhitzen. H. ROSE. — Wird eine PH_3 enthaltende Lsg. mit Ammoniummolybdat versetzt, so färbt sie sich blau, wird aber beim Stehen oder gelinden Erwärmen wieder farblos. W. PHILIPP WINTER. — PH_3 reagiert mit $KMnO_4$ nach: $6KMnO_4 + 4PH_3 = 3Mn_2O_3 + 2K_2HPO_3 + 2KH_2PO_3 + 3H_2O$, bzw. $2KMnO_4 + PH_3 = Mn_2O_3 + K_2HPO_4 + H_2O$. FR. JONES (*Chem. N.* **37**, (1878) 56; *J. Chem. Soc.* **33**, (1878) 95; *J. B.* **1878**, 276). — PH_3 reagiert mit $KMnO_4$ nach: $PH_3 + 2KMnO_4 = K_2HPO_3 + H_2O + 2MnO_2$ und $PH_3 + 2KMnO_4 = K_2HPO_4 + H_2O + Mn_2O_3$. A. CAVAZZI. — PH_3 fällt sehr langsam Lsgg. von Pb-Salzen, rascher die von Cu-Salzen und am schnellsten die von Salzen der Edelmetalle. Die Ndd. sind meistens schwarz gefärbt und bestehen zum Teil aus den Metallphosphiden, wie beim Cu, zum Teil aus einer Verb. von Metallphosphid mit Metallsalzen, wie bei $HgSO_4$ und $Hg(NO_3)_2$, welche weiße Ndd. geben, zum Teil aus dem reduzierten Metall, während die Lsg. H_3PO_4 enthält, wie bei Ag und Au. H. ROSE. — Das aus P und alkoh. KOH erhaltene Gas fällt nicht die in W. gelösten Salze von Sb, Bi, Sb, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Co, Ni, Cu (?), Pt, Rh und Ir, dagegen die von Te, Hg, Au, Ag und Pd, stets unter B. des entspr. Metallphosphides; ebenso wirkt es auf trockenes $AgNO_3$ oder PdO, während es trocknes $Hg(NO_3)_2$ und $AuCl_3$ nicht zersetzt. BÖTTGER (*Beiträge* **2**, 116). — Aus Bi-Salz-Lsgg. scheidet PH_3 das Phosphid aus. P. KULISCH. — Auf Lsgg. von Brechweinstein, Sb_2O_3 in KOH, des Zn und Sn äußert PH_3 keine Wirkung. P. KULISCH. — Auf wss. Lsgg. von Cu-Salzen wirkt PH_3 in verschiedener Weise ein: $CuSO_4$-Lsgg. geben ein Phosphid von der Zus. Cu_5P_2,H_2O; Cupriformiat und -Acetat liefern eine O-haltige Verb. Cu_2PO. Auf die Lsgg. von Cu-Salzen in NH_3 wirkt PH_3 in gleicher Weise, und zwar bei Luftabschluß unter B. des Phosphides

Cu_3P ein. E. RUBENOVITCH. — Setzt man zu einer kochenden, PH_3 entwickelnden KOH-Lsg. $NiCl_2$ zu, so entsteht Ni_4P_2. R. SCHENCK (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, (1874) 204; *J. Chem. Soc.* [2] **12**, (1874) 214; *J. B.* **1874**, 272). — Das leichtentzündliche Gas zersetzt $FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$. H. ROSE. Es reduziert $FeCl_3$ zu $FeCl_2$. P. KULISCH. — PH_3 wird von einer Lsg. von Cu_2Cl_2 in HCl lebhaft unter B. von $Cu_2Cl_2,2PH_3$ absorbiert, J. RIBAN (*Compt. rend.* **88**, (1879) 581; *Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 385; *J. B.* **1879**, 224), und bildet Kupferphosphid. P. KULISCH. — Auf eine Lsg. von $CuCl_2$ ist PH_3 ohne Einw. E. RUBENOVITCH; PH_3 reduziert $CuCl_2$ zu Cu_2Cl_2. P. KULISCH. — $HgCl_2$, im leicht- oder schwerentzündlichen Gase bis zum Verdampfen erhitzt, liefert unter starker Einw. drei Vol. HCl-Gas und ein gelbrotes Pulver; das leichtentzündliche Gas wirkt schon in der Kälte etwas ein. DUMAS. — Mit $HgCl_2$-Lsg. gibt sowohl schwer- als leichtentzündliches Gas einen gelbgefärbten, aus Quecksilberphosphid und Hg_2Cl_2 bestehenden Niederschlag. H. ROSE. — Mit einer alkoh. Lsg. von $Hg(CN)_2$ zusammengebracht, bewirkt PH_3 die B. eines gelbgefärbten, außerordentlich lichtempfindlichen Nd., welcher Hg, CN, P und H enthält. W. R. H. (*Chem. N.* **34**, (1876) 14, 67 u. 167; *J. B.* **1876**, 197). — PH_3 verhält sich gegen eine konz. Lsg. von $AgNO_3$ und gegen damit benetztes Papier in jeder Beziehung, wie AsH_3. Die benetzte Stelle wird zuerst eigelb gefärbt, dann umsäumt sie sich zunächst mit einem braunen, später schwarzen Rande und wird schließlich bei längerer Einw. des Gases schwarz. Der gelbgefärbte Fleck läßt sich äußerlich von dem As-Flecke unterscheiden; er wird durch HNO_3 nicht verändert, dagegen beim Benetzen mit W. oder, wenn man ihn NH_3-Dämpfen aussetzt, sofort schwarz. Beim Einleiten von PH_3 in konz. $AgNO_3$-Lsg. treten genau dieselben Erscheinungen auf wie bei AsH_3: die Lsg. färbt sich sofort gelb bis grüngelb und wird schließlich schwarz, ohne daß es gelingt, die gelbgefärbte Verb. zu isolieren. Wird das aus PH_4J und verdünnter KOH entwickelte PH_3-Gas in konz. $AgNO_3$-Lsg. eingeleitet, so entzündet sich jede Blase, weshalb man besser das Gas mit CO_2 verdünnt. Die Einw. von PH_3 auf $AgNO_3$ erfolgt nach: $PH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3P,3AgNO_3 + 3HNO_3$ und: $Ag_3P,3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + 3HNO_3 + H_3PO_3$. TH. POLECK u. K. THÜMMEL (*Ber.* **16**, (1883) 2442; *J. B.* **1883**, 422; *Arch. Pharm.* **222**, (1884) 1; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 85). — Die Einw. von PH_3 auf $AgNO_3$ erfolgt nach: $PH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3P,3AgNO_3 + 3HNO_3$. Die entstehende gelbgefärbte Verb. ist indessen sehr unbeständig und wird bald dunkel. Bei den Versuchen können Explosionen eintreten, wenn man fast reinen PH_3 in konz. $AgNO_3$-Lsgg. einleitet, weil sich dabei leicht etwas selbstentzündlicher PH_3 bilden kann. D. VITALI (*L'Orosi* **15**, (1892) 397; *C.-B.* **1893** I, 467). — PH_3 reduziert $AuCl_3$-Lsg. zu metallischem Golde. P. KULISCH. — Eine äth. Lsg. von wasserfreiem $AuCl_3$ reagiert mit PH_3 nach: $AuCl_3 + PH_3 = AuP + 3HCl$, A. CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **15**, (1885) 40; *J. B.* **1885**, 569), eine wss., neutrale Lsg. von $PtCl_4$ nach: $PtCl_4 + 2PH_3 = PtCl_2 + 2HCl + P_2H_4$ und $PtCl_2 + P_2H_4 = PtP_2H_2 + 2HCl$. A. CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **13**, (1883) 324; *J. B.* **1883**, 437).

i) *Gegen organische Verbindungen.* — PH_3 wirkt auf Aldehyde nicht ein, wird aber von ihnen absorbiert, wenn Halogenwasserstoff zugegen ist. MESSINGER u. ENGELS. — Beim Einleiten von PH_3 in eine äth. Lsg. von $Zn(C_2H_5)_2$ wird anstatt des zu erwartenden Zinkphosphins ein gelblichgefärbtes, kohlenstoffhaltiges Pulver erhalten. C. SCHULTZ-SELLAC (*Z. Chem.* **1870**, 513; *J. B.* **1870**, 507). — Bei der Einw. von C_2H_5J unter Druck bildet sich Triäthylphosphin. A. W. HOFMANN (*Ber.* **4**, (1871) 205; *Z. Chem.* **1871**, 364; *Ber. Berl. Akad.* **1871**, 89; *J. B.* **1871**, 757). — In einer Mischung

von PH_3 und C_2H_4 erzeugt die elektrische Ausströmung ein Phosphin. P. u. A. Thénard (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1508; *J. B.* **1873**, 119). — Verb. mit Chloralhydrat: J. de Girard (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1113; *J. B.* **1886**, 1611).

V. *Physiologisches Verhalten.* — Unatembar, von sehr giftiger Wirkung. Zu $^1/_4$ bis $^1/_2$% der Luft beigemischt, tötet es Tiere in 8 bis 30 Minuten. Die giftige Wirkung des P beruht wahrscheinlich auf seiner Umwandlung in PH_3 im tierischen Körper. Dybkowsky. — Hämoglobin wie auch Hämatin werden ohne vorherige Reduktion durch PH_3 zersetzt; die giftige Wirkung des Gases beruht also nicht auf einer Reduktion des Bluthämoglobins. Koschlakoff u. H. Popoff (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 495; *J. B.* **1867**, 806). — Das Gas verursacht bei kleinen Tieren Atembeschwerden und Hautausschläge; selbst sehr kleine Mengen ($^1/_{5000}$) führen den Tod herbei. Das Blut der Tiere ist dunkel und die Lungen sind entzündet. Behandelt man Leber und Blut mit Zn und H_2SO_4, so entsteht ein grün brennendes Gas, dessen Flamme das charakteristische P-Spektrum zeigt. J. Clark u. Henderson (*Chem. N.* **39**, (1879) 102; *J. B.* **1879**, 993). — Vgl. auch J. Briliant (*Arch. exp. Path.* **15**, (1882) 439; *J. B.* **1882**, 1225). – Es wirkt schon in einer Verd. mit Luft 1 : 100000 auf die Versuchstiere giftig, wenn sie darin 16 bis 30 Stunden verweilen; 2.5 auf 100000 wirken schon in $8^1/_2$ bis 10 Stunden, 1 : 10000 in $2^1/_2$ bis $3^1/_2$ Stunden tödlich. Eine schwache Vergiftung mit gasförmigem PH_3 ist ohne Einfluß auf den Stoffwechsel, bei starker Vergiftung ist die CO_2-Produktion gesteigert, bei noch stärkerer vermindert. Jokote (*Arch. Hyg.* **49**, (1904) 275; *C.-B.* **1905** I, 8).

VI. *Analytisches.* — Nachweis und Bestimmung des PH_3 für sich und in Gasgemischen: L. Dusart (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1126; *Instit.* **1856**, 447; *C.-B.* **1857**, 107; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 379; *J. B.* **1856**, 724); J. L. C. Eckelt (*Z. angew. Chem.* **1898**, 811; *C.-B.* **1898** II, 793); A. Joannis (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1322; *C.-B.* **1899** II, 142); J. Riban (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1452; *C.-B.* **1899** II, 227); P. Eitner u. G. Keppeler (*J. f. Gasbel.* **44**, (1901) 548; *C.-B.* **1901** II, 662); F. Lemoult (*Compt. rend.* **139**, (1904) 478; *C.-B.* **1904** II, 1021); W. Philips Winter (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1484; *C.-B.* **1905** I, 138).

	Berechnet von H. Rose	H. Rose	Dumas a	Dumas b	H. Davy
P	91.32	92.37	94.12	91.51	83.3
3H	8.68	7.63	5.88	8.49	16.7
PH_3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0

Le Verrier a			Le Verrier b
91.36	bis	91.63	91.31
8.64	„	8.37	8.69
100.00		100.00	100.00

PHOSPHOR UND SAUERSTOFF.

Übersicht: A. Sog. Phosphorsuboxyde. a) Rote Phosphorsubstanz, S. 76. — b) P_4O, S. 77. — c) P_2O, S. 82. — d) Sog. Phosphorsuboxydphosphat, S. 82. — B. Phosphortrioxyd, S. 82. — C. Phosphortetroxyd, S. 95. — D. Phosphorpentoxyd, S. 96.

A. Sog. Phosphorsuboxyde.

a) *Rote Phosphorsubstanz.* — Die früher als *„Phosphoroxyd"* betrachteten Substanzen sind roter P in verschiedenen Graden der Reinheit und Verteilung. Schrötter (*Ber. Wien. Akad.* **8**, (1852) 246; *J. B.* **1852**, 331). — Die durch unvollständiges Verbrennen von P in O unter H_2O, A. Vogel, Pelouze, Böttger, durch unvollständiges Verbrennen von P, der in dünner Schicht über einer Porzellanschale oder in einer Glaskugel ausgebreitet ist, an der Luft, Le Verrier (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 174; **65**, (1837) 257; *Ann.* **27**, (1838) 167; *J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 18), oder mittels $(NH_4)NO_3$, Marchand (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 442), durch Kochen von P mit einer wss. Lsg. von Überjodsäure oder Jodsäure,

oder mit einem Gemisch von Natriumperjodat und verd. HNO_3, oder Natriumjodat und verd. H_2SO_4, BENGIESER (*Ann.* **17**, (1836) 258), bereiteten angeblichen „Phosphoroxyde" waren ohne Zweifel durch SS. des P verunreinigter roter P. — Von dem nach unten folgender Methode bereiteten Phosphoroxyde gab LE VERRIER mehrere Eigenschaften an, die dem roten P nicht zukommen. Er erklärt es indessen für identisch mit dem gelben oder roten Absatze, welchen eine nach mehrstündiger Einw. der Luft in einen Kolben eingeschmolzene Lsg. von P in PCl_3, die im Dunkeln völlig unverändert bleibt, unter dem Einflusse des Lichtes gibt, so wie im wesentlichen auch mit dem durch unvollständige Verbrennung erhaltenen Oxyde; somit ist anzunehmen, daß sein „Phosphoroxyd" ebenfalls unreiner roter P war. KRAUT.

b) P_4O. α) *Bildung und Darstellung.* — 1. In einem Glaskolben von 1 Liter Inhalt, dessen Hals 0.1 m lang und 0.025 m weit ist, bringt man ein wenig PCl_3, dann so viel mit Papier getrocknete P-Stücke von 0.5 g, daß eine 0.02 m hohe Schicht entsteht, dann noch so viel PCl_3, daß der P damit ein wenig bedeckt ist. Nach 24stündigem Stehen an der Luft hat sich an der Oberfläche infolge des reichlicheren Zutritts von O eine dicke weiße Kruste gebildet und unten, über dem P, befindet sich eine gelbe Schicht von *„phosphorsaurem Phosphoroxyd"*, dessen Menge nach weiteren 24 Stunden ihr Maximum erreicht hat. Man gießt jetzt das PCl_3, das wieder zu demselben Zwecke verwendet werden kann, ab, trennt die P-Stücke, welchen das *„phosphorsaure Phosphoroxyd"* anhängt, voneinander und trägt sie einzeln in k. W. ein, so daß keine Erhitzung eintritt, durch welche das *„phosphorsaure Phosphoroxyd"* zersetzt werden würde. Dieses bildet mit dem W. eine gelbgefärbte Lsg., welche vom P abgegossen und auf 80° erwärmt wird. Hierbei zerfällt es in H_3PO_4, welche gelöst bleibt, und in gelbe Flocken von *„Phosphoroxydhydrat"*, welches auf dem Filter schnell mit w. W. gewaschen, noch feucht vom Filter in eine Porzellanschale gespült und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet wird, wobei es auch sein Hydratwasser verliert. — Verfährt man ebenso, wendet aber statt PCl_3 völlig wasserfreien Ae. an (bei wasserhaltigem überzieht sich der P nur mit einer dicken weißen Kruste), so erhält man ein gelbes Hydrat, dann unter der Luftpumpe eine trockene, pomeranzengelbe Verb. von 90.3% Phosphoroxyd mit 9.7% organischen Stoffen. Diese Verb. wird durch W. nicht zersetzt, löst sich in HNO_3 ohne Rückstand, und gibt sowohl beim Erhitzen für sich, wie beim Entflammen an der Luft einen kohlehaltigen Rückstand. LE VERRIER.

2. Möglichst reines Zn in dünnen Blättern wird mit $POCl_3$ im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt, die Fl. mit dem darin suspendierten Körper abgegossen, der letztere durch Dekantieren von ihr getrennt und sodann mit einer neuen Menge von $POCl_3$ im geschmolzenen Rohre erhitzt, um ihn von etwa beigemengtem Zn zu befreien. Nach abermaligem Dekantieren wird das anhängende $POCl_3$ durch Waschen mit $CHCl_3$ entfernt, dieses sodann verdunstet und das Prod. nach dem Waschen mit HCl und W. im Vakuum mehrere Tage getrocknet. REINITZER u. GOLDSCHMIDT (*Ber.* **13**, (1880) 849; *J. B.* **1880**, 274). Siehe auch G. DENIGES (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 787; *C.-B.* **1890** I, 377).

3. Mg liefert beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 100° unter energischer Rk. neben PCl_3, $MgCl_2$, und $Mg_3(PO_4)_2$ eine rotgefärbte Sbst., welche sämtliche Rkk. des P_4O zeigt. REINITZER u. GOLDSCHMIDT.

4. Al reagiert mit $POCl_3$ auf 100° erhitzt unter B. von PCl_3, $AlCl_3$, $Al_2(PO_4)_3$ und eines gelbgefärbten Prod., das bis auf die Farbe mit dem nach 2) dargestellten P_4O in allen Eigenschaften übereinstimmt. REINITZER u. GOLDSCHMIDT.

5. Beim Erhitzen von P mit $POCl_3$ in zugeschmolzenen Röhren auf 250° bedecken sich, falls P im Überschusse vorhanden ist, die Rohrwandungen mit einem scharlachrotgefärbten Körper, den man mit CS_2 vom gewöhnlichen P befreit. REINITZER u. GOLDSCHMIDT.

6. Man leitet (mehrfach mit CaO und KOH getrocknetes) NH_3-Gas in ein Glasrohr über käufliches P_2O_5: der Rohrinhalt sintert zusammen und färbt sich tiefdunkelrotbraun. Nach dem Abkühlen zieht man die erhärtete M. aus dem Rohre heraus und erhält mit W. eine trübe, sich nach einigen Stunden klärende Lsg., welche intensiven P-Geruch zeigt, beim Umschütteln im Dunkeln prächtig leuchtet und durch Ausschütteln mit CS_2 vom gebildeten, gewöhnlichen P befreit wird. — Beim Mischen von käuflichem P_2O_5 mit Anilin, selbst in der Siedehitze, bildet sich kein P_4O. — P_4O bildet sich auch beim Erhitzen des käuflichen P_2O_5 (s. dieses) für sich oder in einem

indifferenten Gasstrome, ebenso bei der Einw. von h. W. oder W.-Dampf auf käufliches, nicht aber auf reines, von niederen Oxyden durch Sublimation über Pt-Schwamm im O-Strome gereinigtes P_2O_5. — Die Erscheinungen werden durch einen Gehalt des käuflichen P_2O_5 an P_4O_6 erklärt. H. Biltz (*Ber.* **27**, (1894) 1258; *C.-B.* **1894** II, 16).

7. Beträchtliche Mengen von P_4O entstehen bei der Darst. von P_4O_6 durch Erhitzen von gewöhnlichem P im Luftstrome und bei der Zers. von P_4O_6 mit h. H_2O. Thorpe u. Tutton (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82).

8. Bei der Einw. von verd. SS. auf die durch wss.-alkoh. Alkali und gewöhnlichen, fein gekörnten P entstehende rotgefärbte Lsg. (vgl. S. 34). — Zur Darst. wendet man am besten granulierten P an, wie man ihn erhält, wenn man P-Stückchen in einer starken Glasflasche mit w. W. oder einer wss. Harnstofflsg. übergießt und nun die verschlossene Flasche so lange schüttelt, bis der geschm. P in Form mehr oder weniger kleiner, dem Lösungsmittel eine große Oberfläche darbietender Kügelchen erstarrt. Dieser fein verteilte P wird in mehrere kleine Kölbchen gebracht, das überstehende W. abgegossen, der P zweimal mit gewöhnlichem $95^0/_0$igen A. abgespült und dann mit einer Mischung von 1 Vol. $10^0/_0$iger NaOH und 2 Vol. A. übergossen. Es beginnt alsbald eine Gasentw., wobei sich zugleich von dem P aus rote Streifen bilden, die beim Umschütteln die ganze Fl. rot färben. Sobald die Farbe gesättigt rot geworden ist, was nach 5 bis 8 Minuten einzutreten pflegt, gießt man die Lsg. ab und filtriert sie in verd. HCl hinein. Der P, der sich allmählich dunkel färbt, wird von neuem mit dem alkalischen Gemisch übergossen und das Verfahren so oft wiederholt, bis man genügend P_4O erhalten zu haben glaubt. — Beim Einfiltrieren der dunkelroten Lsg. in die HCl scheidet sich das Suboxyd als grünliche, sehr voluminöse, wasserhaltige M. aus, welche schwer auf dem Filter auszuwaschen ist, weil sie dessen Poren verstopft. Man sammelt sie am zweckmäßigsten auf einem gehärteten Filter, läßt die meiste Fl. abtropfen und bringt den Rückstand in ein Becherglas, welches man in eine Kältemischung setzt. Nach dem Gefrieren und Auftauen des gebildeten Eises scheidet sich das P_4O als ein spez. schweres, feines, gelbes Pulver aus, welches sich auf dem Filter mit W. und dann mit A. schnell auswaschen läßt. Es wird bei gewöhnlicher Temp., anfangs neben konz. H_2SO_4, dann neben P_2O_5 im Vakuumexsikkator getrocknet; trocknet man es bei erhöhter Temp., so bildet sich immer H_3PO_2, die dem Oxyd anhaftet und bewirkt, daß man bei der Analyse unrichtige Zahlen erhält. Michaelis u. Pitsch (*Ber.* **32**, (1899) 337; *C.-B.* **1899** I, 725; *Ann.* **310**, (1900) 45; *C.-B.* **1900** I, 164). — Durch einfaches Kolieren der roten Lsg. und Fällen mit verd. HCl, ohne Kühlung, wird ein Prod. erhalten, das 2 bis $3^0/_0$ P zu viel enthält. Man kann ein solches Präparat aber leicht reinigen, indem man es nochmals in wss.-alkoh. Alkali löst und die auf 0^0 abgekühlte klare Lsg. in $5^0/_0$ige Essigsäure von 0^0 einfiltriert. Michaelis u. v. Arend (*Ann.* **314**, (1901) 259; *C.-B.* **1901** I, 497).

9. Man entzieht der H_3PO_2 Wasser; das sich dann bildende Oxyd P_2O ist nicht existenzfähig, (s. dagegen S. 81), sondern geht sofort unter Abgabe von O, der einen Teil des H_3PO_2 höher oxydiert, nach: a) $4H_3PO_2 = 2P_2O + 6H_2O$; b) $2P_2O = P_4O + O$; c) $H_3PO_2 + O = H_3PO_3$ in P_4O über. Als W. entziehendes Mittel eignet sich am besten Essigsäureanhydrid; wendet man dagegen Säurechloride, wie CH_3COCl oder PCl_3 an, so ist das erhaltene P_4O mit rotem P und P_4H_2 verunreinigt. — a) 10 g einer auf dem Wasserbade möglichst konz., wss. syrupdicken Lsg. von H_3PO_2 werden in 100 ccm Eisessig gel. und mit 100 ccm $(CH_3CO)_2O$ gemischt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Fl. und verwandelt sich plötzlich unter starker Erhitzung in eine gelbe, gallertartige M.; dieselbe wird durch Schütteln verflüssigt und allmählich in 1 bis 2 l Eiswasser gegossen. Nachdem das P_4O sich abgesetzt hat, gießt man die überstehende Fl. möglichst vollständig ab, läßt den Rückstand gefrieren, wäscht das nach dem Auftauen des Eises pulverförmig gewordene P_4O mit W. und A. und trocknet es im Vakuum neben P_2O_5. — Die käufliche H_3PO_2 ist vielfach kalkhaltig und gibt dann immer ein kalkhaltiges Präparat, das sich auch durch langes Waschen mit verd. HCl nicht

rein erhalten läßt. MICHAELIS u. PITSCH. — b) Die käufliche, kalkhaltige, wss. S. wird zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit absol. A. und viel trocknem Ae. versetzt, wodurch ein voluminöser Nd. von Ca-Salzen ausfällt. Vom Filtrate werden A. und Ae. wieder abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade eingedampft. Man erhält so eine ziemlich reine H_3PO_2 von D. 1.4625. Zur Darst. des P_4O werden 30 g dieser Säure in 100 g Eisessig gelöst und hierzu allmählich 90 g $(CH_3CO)_2O$ hinzugefügt. — Weitere Behandlung wie nach a). — Ausbeute: 6.5 g $P_4O = 67\%$ der theoretischen. MICHAELIS u. V. AREND (*Ann.* **314**, (1901) 265). — c) Sehr zweckmäßig kann man auch zur Darst. des P_4O das leicht völlig rein zu erhaltende $(NH_4)H_2PO_2$ verwenden: α) 30 g werden in 50 g Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und 90 g $(CH_3CO)_2O$ allmählich so hinzugefügt, daß man zuerst nur die Hälfte zusetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich die Fl. trübt, dann sofort abkühlt, damit die Rk. nicht zu heftig wird, mit dem Reste des Anhydrids versetzt und wieder auf dem Wasserbade erwärmt. Zuletzt gießt man alles in viel W., filtriert und trocknet. Ausbeute 6.5 g P_4O. — β) Man löst 30 g $(NH_4)H_2PO_2$ in 100 g Eisessig und verfährt weiter nach α); so erhält man 9.4 g P_4O oder 91% der theoretischen Ausbeute unter der Annahme, daß die Rk. nach: $5(NH_4)H_2PO_2 = P_4O + H_3PO_3 + 6H_2O + 5NH_3$ verläuft. — Man gewinnt nach dieser Methode das P_4O am bequemsten; es ist leicht, nach derselben mehrere 100 g in einigen Tagen darzustellen. MICHAELIS u. V. AREND (*Ann.* **314**, (1901) 266).

10. Ebenso wie P wird auch P_4H_2 durch Lösen in wss.-alkoh. Alkali und Fällen der Lsg. mit verd. HCl in P_4O übergeführt nach: $P_4H_2 + H_2O = P_4O + 2H_2$. MICHAELIS u. PITSCH.

11. Schon HCl wirkt auf H_3PO_2, namentlich auf deren alkoh. Lsgg., unter Abscheidung eines dunklen, auch roten P enthaltenden Nd. ein. Schneller und unter B. reinerer Prodd. wirken CH_3COCl und PCl_3. Die Hauptwirkung des CH_3COCl erfolgt nach: a) $9H_3PO_2 + 12CH_3COCl = H_3PO_4 + 2P_4O + 12CH_3COOH + 12HCl$; b) $5H_3PO_2 + 6CH_3COCl = H_3PO_3 + P_4O + 6CH_3COOH + 6HCl$. Durch eine Nebenrk. entsteht zunächst P_2H_4, vielleicht nach: $4H_3PO_2 = H_3PO_4 + H_3PO_3 + H_2O + P_2H_4$, und wird durch die sich bildende HCl in PH_3 und P_4H_2 übergeführt, indem sich gleichzeitig direkt oder indirekt etwas roter P bildet. — Man versetzt die auf dem Wasserbade möglichst konz. Lsg. von H_3PO_2 in einem Kolben aus einem Tropftrichter allmählich und unter Kühlung mit einem Überschusse von CH_3COCl und gießt das Ganze nach beendeter Rk. in Eiswasser. Weitere Behandlung wie bei 9. MICHAELIS u. PITSCH.

12. Ganz ähnlich wie CH_3COCl wirkt PCl_3 nach: $4H_3PO_2 + 2PCl_3 = P_4O + H_3PO_3 + H_3PO_4 + 12HCl$. Auch hier bewirkt die entstehende HCl Nebenrkk. MICHAELIS u. PITSCH.

13. Bei der Einw. von überschüssigem PCl_3 auf CH_3COOH. BOTHAMLEY u. THOMPSON (*Chem. N.* **62**, (1890) 191; *C.-B.* **1890** II, 811).

14. Vielleicht entsteht P_4O nach: $2P_2NH_2 + H_2O = P_4O + 2NH_3$ bei der Einw. von feuchter Luft, W. oder SS. auf das aus fl. NH_3 und gewöhnlichem P entstehende schwarze Produkt. A. STOCK (*Ber.* **36**, (1903) 1120; *C.-B.* **1903** I, 1072).

β) *Eigenschaften.* a) Des nach 1) Dargestellten. — Gelbes Pulver, schwerer als W. und, solange es noch trocken ist, geruch- und geschmacklos. — Durch 10stündiges Erhitzen auf 300° erhält man es von lebhaft roter Farbe. Es ist dann mit Alkalien nicht mehr verbindbar. — Wird das Oxyd unter Ausschluß von Luft etwas über den Kp. des Hg erhitzt, so zersetzt es sich rasch nach: $5P_4O = P_2O_5 + 18P$; es läßt sich in trockener Luft bis auf 300° erhitzen, ohne sich zu zersetzen und entzündet sich erst bei derselben Temp., bei welcher der gewöhnliche P, auch unter Luftabschluß, zu verdampfen beginnt; es oxydiert sich an feuchter Luft mit schwachem Geruch nach PH_3; es entflammt rasch im trockenen oder feuchten Cl-Gase, unter B. von PCl_3 und P_2O_5; mit wss. Alkalien zerfällt es bald in fast reines PH_3 und Alkaliphosphat. Beträgt das Alkali weniger, als zur Neutralisation der H_3PO_4, die sich bilden könnte, nötig ist, so bleibt ein Teil des Oxyds unzersetzt. Wss. Lsgg. von $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ zersetzen das Oxyd langsamer, weil es durch das entstehende unl. Phosphat bedeckt wird. HCl-Gas wirkt nicht ein. — Das Oxyd schwärzt sich, falls es nicht durch starkes Erhitzen rot geworden ist, in NH_3-Gas schnell und in wss. Alkalien durch Aufnahme derselben, und färbt sich mit SS. wieder gelb. 100 T. absorbieren schnell 4.8 bis 4.9 T. NH_3, dann nichts mehr. (Ber. für $P_4O + 2NH_3 = 4.86$ T.) — Das entstehende Prod. (*Phosphoroxyd-Ammoniak?*) ist schwarz, verliert an der Luft einen Teil des NH_3 und gibt den Rest an k. H_2SO_4 oder HCl erst im Laufe von 24 Stunden, in der Wärme schnell

ab, indem wieder rotes P_4O entsteht; bei Ggw. von W. zersetzt es sich aber bald. — Auch in wss. NH_3 schwärzt sich das P_4O, zersetzt sich aber bald in PH_3-Gas und $(NH_4)_3PO_4$. Die schwarzen Verbb. lösen sich wenig in W., so daß das Filtrat Cu-Salzlsgg. schwärzt. — Unl. in PCl_3, A., Ae. und in flüchtigen und fetten Ölen. Le Verrier. — Ist vielleicht mit P_4OH identisch. Gautier (*Compt. rend.* **76**. (1873) 49 u. 173; *J. B.* **1873**, 223).

b) Des nach 2) Dargestellten. — Zartes, orangerot gefärbtes Pulver. — Entwickelt im feuchten Zustande, ebenso beim Kochen mit KOH unter Schwarzfärbung, die auch durch NH_3 bewirkt wird, PH_3 und liefert Phosphat und Phosphit. — Aus Ag-, Au- und Mercurosalzlsgg. werden die Metalle niedergeschlagen. — Beim Erhitzen im H-Strome entwickelt die Sbst. P-Dämpfe, während P_2O_5 und etwas Kohle zurückbleibt. Reinitzer u. Goldschmidt. — Das durch Einw. von Zn auf $POCl_3$ erhaltene Prod. enthält 82.4 bis 87.4% P (ber. für P_4O: 88.57); die Differenz beruht auf einem Gehalt von Wasser. D. L. Chapman u. F. A. Lidbury (*J. Chem. Soc.* **75**. (1899) 973; *C.-B.* **1899** II, 1041).

c) Des nach 5) Dargestellten. — Scharlachrot gefärbt; chlorfrei. — D. 1.48. — Hat die Zus. P_4O, zeigt aber nicht die Eigenschaften des nach 2) Dargestellten. — Wird von W. und Alkalien nicht angegriffen, reduziert auch nicht die edlen Metalle aus ihren Lsgg. und nähert sich überhaupt in seinem Verhalten dem roten P. — Es scheinen also zwei Verbb. P_4O zu existieren. — Reinitzer u. Goldschmidt. — Das Prod. ist nur unreiner roter P und enthält 90.5 bis 91.51% Phosphor. Chapman u. Lidbury.

d) Des nach 6) Dargestellten. — Rote flockige M. — Entwickelt mit alkoh. KOH beim Erwärmen oder mit wss. KOH bei gewöhnlicher Temp. PH_3; gibt feuchtweiße Dämpfe von sich, die nach PH_3 riechen. — Beim Erwärmen mit H_2SO_4 entsteht SO_2 und H_3PO_4. H. Biltz.

e) Des nach 8) und 9) Dargestellten. — Feines, orangerotes Pulver, $D.^{26}$ 1.9123, $D.^{4}$ 1.9116. — Die Farbe ist sehr von der Feinheit des Pulvers abhängig. Läßt man das Oxyd nicht im feuchten Zustande gefrieren, wodurch es dicht wird, sondern wäscht man es direkt auf dem Filter aus und trocknet es dann, so ist es ein sehr feines, viel voluminöseres, fast hellgelbes Pulver. — Besitzt, wenn ganz trocken, nur einen sehr schwachen Geruch nach PH_3, wenn auch nur spurenweise feucht, einen stärkeren. — Das bis zur völligen Gewichtskonstanz getrocknete P_4O ist frei von As und H bzw. W. Erhitzt man es jedoch mit ausgeglühtem CuO, so erhält man immer etwas W., da die Verb., sobald man sie an die Luft bringt, etwas Feuchtigkeit anzieht. Ein Hydrat, etwa $P_4(OH)_2$, läßt sich dagegen nicht erhalten. — Das trockene P_4O kann an der Luft ziemlich hoch erhitzt werden, ohne sich zu entzünden; wenn es aber feucht einige Stunden auf 90° erwärmt wird, so entzündet es sich leicht, weil sich H_3PO_2 bildet, die leicht PH_3 entwickelt. Erhitzt man das trockne P_4O sehr stark in einem indifferenten Gasstrome, so destilliert P, und P_2O_5 bleibt nach: $5P_4O = P_2O_5 + 18P$ zurück. — Die Halogene wirken auf das trockene Oxyd leicht ein; Cl führt es in $POCl_3$ und PCl_5 über; das feuchte Oxyd wird von den Halogenen zu H_3PO_4 oxydiert, von J jedoch nur sehr langsam. NaOCl oxydiert ebenfalls leicht zu H_3PO_4, ebenso H_2SO_4 beim Erwärmen, indem sie selbst bis zu H_2S reduziert wird. Konz. HNO_3 entzündet das Oxyd; HCl ist ohne Einw. Viele Metalle werden durch P_4O aus ihren Salzlsgg. als Phosphide, bzw. Metalle gefällt. — Alkoh.-wss. NaOH oder KOH lösen P_4O ohne Gasentw. mit tief dunkelroter Farbe vollständig und leicht, falls man die sich bildenden Klümpchen mit einem Glasstabe zerdrückt. Die Lsg. hat fast die Farbe des Spektralrots, indem sie nur Lichtstrahlen bis zur Mitte zwischen den Linien C und D hindurchläßt. Durch HCl und andere SS., auch CO_2, wird aus dieser Lsg. P_4O wieder ausgefällt. Worauf sich diese Löslichkeit gründet, kann nicht festgestellt werden; sicher ist, daß sowohl die Ggw. des wss. Alkalis als auch des A. notwendig ist; in jeder dieser Fll. für sich ist P_4O unlöslich. Möglicherweise ist ein Alkoholat: $P_4\langle^{ONa}_{OC_2H_5}$ ($= P_4O + C_2H_5ONa$) in Lsg., zu dessen B. sowohl A. als auch Alkali nötig sein würde. — Überläßt man die rote Lsg. einige Zeit sich selbst oder erwärmt man sie, so entfärbt sie sich unter Entw. von H und PH_3, und es ist dann nur noch NaH_2PO_2 in Lsg. — Gasförmiges und wss. NH_3 färben P_4O braun; an der Luft wird jedoch das aufgenommene NH_3 leicht abgegeben und es bildet sich die orangerote Farbe wieder zurück. Michaelis u. Pitsch. — Der aus der roten Lsg. gefällte Körper kann nicht P_4O sein, da er zwischen 90.5 und 91.51% P enthält. Der Nd. ist nichts anderes als roter P, da auch der durch Belichtung gebildete hellrote P sich in wss.-alkoh. Alkali löst. Chapman u. Lidbury. (Vgl. S. 41.) — Das nach 9, c) erhaltene P_4O ist viel voluminöser und hat auch eine viel hellere Farbe; $D.^{4}$ 1.9130. An der Luft oxydiert es sich allmählich, hauptsächlich unter B. von H_3PO_2; man kann die SS. durch Auswaschen aber leicht entfernen. — Das trockene P_4O kann in einer CO_2-Atm. längere Zeit auf die Temp. des sd. W. erhitzt werden, ohne sich zu verändern (ber. für P_4O: 88.57% P, gef. 89.04% P). Auch beim Erhitzen von

P_4O mit W. im mit CO_2 gefüllten Rohre erfolgt die Oxydation nur langsam. Auch bei dem Auswaschen mit kochendem W. oder A. wird es nicht verändert. (Gef. 88.92 % P.) — P_4O löst sich in einer eisk. Lsg. von wss.-alkoh. Alkali immer ohne Gasentw. und etwa so schnell, wie zerriebenes NaCl in W., während der P selbst sich mit Gasentw. langsam und nie vollständig löst. MICHAELIS u. AREND (*Ann.* **314**, (1901) 266). — Das nach 8) erhaltene Prod. ist nur verunreinigter roter Phosphor, besitzt keinen konstanten Gehalt an P und enthält ferner noch H und andere Elemente. BURGESS u. CHAPMAN (*J. Chem. Soc.* **79**, (1901) 1235; *C.-B.* **1901** I, 1295). — Es scheint, daß das P_4O unter gewissen Bedingungen erhalten wird und existieren kann, es wird aber weder durch Oxydation von festem oder gelöstem P durch Luft, noch durch Einw. von Metallen auf $POCl_3$, noch durch Einw. von $(CH_3CO)_2O$ auf NaH_2PO_2 gewonnen. BROWNING (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 243; *C.-B.* **1902** I, 170). — Das P_4O ist mit rotem P und P_4H_2 verunreinigtes P_2O. BESSON (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1556; *C.-B.* **1901** II, 263). — Die mit reinen Substanzen ausgeführten Analysen von BURGESS u. CHAPMAN geben im Mittel 88.11 % P, während P_4O: 88.57 % P verlangt. Es genügt schon 1 mg Feuchtigkeitsgehalt auf 0.1 g Sbst., um bei der Analyse 1 % P zu wenig zu finden. MICHAELIS u. v. AREND (*Ann.* **325**, (1902) 361; *C.-B.* **1903** I, 618).

f) Des nach 11) Dargestellten. — Ist mit P_4H_2 und rotem P verunreinigt; kann durch Lösen in wss.-alkoh. NaOH, Filtrieren und Ausfällen mit verd. HCl rein erhalten werden. MICHAELIS u. PITSCH.

g) Nach GEUTHER (*Jenaisch. Z.* **7**, (1873) 380; *J. prakt. Chem.* [2] **8**, (1873) 359; *J. B.* **1873**, 226) ist die bei der Einw. der Phosphorchloride auf die Säuren des P ausgeschiedene, in W. unlösliche Verb. roter P. — Das Verhalten des hellroten P gegen Piperidin stimmt vollständig mit dem des P_4O gegen alkoh. KOH überein. Der A. ist für den Lösungsvorgang unwesentlich und die Vermutung, daß die rote Färbung auf eine Verb. $NaO.P_4.OC_2H_5$ zurückzuführen sei, wird dadurch hinfällig. Die Rolle des A. besteht vielmehr nur in der Zurückdrängung der hydrolytischen Kraft des Wassers. R. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 979; *C.-B.* **1903** I, 1071). — Das P_4O kann nicht stark verunreinigter roter P sein, da es sehr annähernd den für P_4O berechneten Gehalt besitzt. A. STOCK.

	Berechnet von MICHAELIS u. PITSCH	LE VERRIER 1. Mittel		REINITZER u. GOLDSCHMIDT 2.	MICHAELIS u. PITSCH Mittel 3.	9a.
4P	88.57	88.693		81.21	88.44	88.55
O	11.43	11.307		10.53	11.30	11.83
			H_2O	8.25		
P_4O	100.00	100.00		100.00		

Lediglich den P-Gehalt fanden in Präparaten nach 1) 87.40 %, nach 5) 88.91 %, REINITZER u. GOLDSCHMIDT, nach 6) 86.91 %, BILTZ, nach 10) 87.98 bzw. 88.69 %, MICHAELIS u. PITSCH, nach 8) 88.04 %, nach 8a) 91.15 %, 90.48 %, 91.61 %, 91.57 %, nach 8b) 88.35 %, 88.56 %, nach 8c) 87.75 %, 88.48 %, 88.47 %, 88.39 %, nach 9b) 88.86 %, 88.43 %, nach 9c) 88.29 %, nach 9d) 88.27 %. MICHAELIS u. PITSCH. — CHAPMAN u. LIDBURY fanden nach 8) 90.5 bzw. 90.8 %, nach 2) 91.41 bzw. 91.45 %, nach 3) 91.51 %, nach 12) 94.52 %. — BURGESS u. CHAPMAN ermittelten in nach 8) dargestellten Präparaten den P-Gehalt zu 86.7 — 92.87 — 92.81 — 90.01 — 86.50 — 87.58 — 89.75 %. Das Mittel der gültigen Analysen ist nach MICHAELIS u. v. AREND 88.11 %. — In Präparaten nach 11) und 12) fanden MICHAELIS u. PITSCH

	Nach 11) A.			Nach 11) B.			Nach 11) C.	Nach 11) D.		Nach 12)	
P	90.35	90.10		89.80	89.72		90.48	88.17	88.61	90.89	91.85
H			1.73			0.3				0.95	1.95

Die einzelnen Resultate der Analysen von LE VERRIER sind nicht mitgeteilt. — PELOUZE hatte für das durch unvollständige Verbrennung erhaltene Phosphoroxyd die Zus. 85.5 % P und 14.5 % O gefunden. — Das Atomverhältnis von P : O resultiert wie 4.01 : 1; somit ist die Formel P_4O gerechtfertigt. REINITZER u. GOLDSCHMIDT. — Das Prod. war durch längeres Auswaschen mit angesäuertem W. von NH_3 vollständig befreit. H. BILTZ. — 11. A., B. und C. direkte Reaktions-Prodd.; enthalten also P_4H_2 und roten P; D. war durch Lösen in wss.-alkoh. NaOH und Ausfällen mit verd. HCl gereinigt. MICHAELIS u. PITSCH. — 8a) durch einfaches Kolieren der roten Lsg. und Fällen mit verd. HCl ohne Kühlung. MICHAELIS u. v. AREND. — 8b) und 8c) durch erneutes Lösen und Fällen von 8a) MICHAELIS u. v. AREND. — 9d) war ein halbes Jahr lang in einem mit Korkstopfen nur lose verschlossenen Glasrohre aufbewahrt; es wurde ausgewaschen, wobei das Filtrat 18.1 % H_3PO_2 und nach erneutem Trocknen und Auswaschen nochmals 0.62 % H_3PO_2 lieferte; nochmals getrocknet und analysiert. MICHAELIS u. v. AREND.

c) P_2O. *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Erwärmen von $POCl_3$ mit PH_4Br im geschlossenen Rohre auf 50° nach: $POCl_3 + PH_4Br = 3HCl + HBr + P_2O$. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, (1897) 763; *C.-B.* **1897** I, 962; *Compt. rend.* **132**, (1901) 1556; *C.-B.* **1901** II, 263). — 2. Man erhitzt eine konz. Lsg. von H_3PO_3 mit einem Überschusse von PCl_3 am Rückflußkühler und löst das nach: $PCl_3 + H_3PO_3 = 3HCl + P_2O_3$ und $2P_2O_3 = P_2O + P_2O_5$ gebildete P_2O_5 durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. A. Besson (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1032; *C.-B.* **1898** I, 176; *Compt. rend.* **132**, (1901) 1556; *C.-B.* **1901** II, 263). — 3. P_2O bildet sich auch bei der Einw. eines langsamen, trockenen Luftstromes auf eine Lsg. von P in CCl_4. A. Besson (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1033; *C.-B.* **1898** I, 177).

Eigenschaften. — Sämtliche Prodd. sind identisch. — Gelbrot gefärbte M.; bei 100° noch beständig; gibt beim Erhitzen auf 135° im Vakuum reichlich O ab. — Cl wirkt schon bei gewöhnlicher Temp. unter Erglühen ein; leitet man aber Cl bei Ggw. von CCl_4 ein, so bildet sich je nach der Menge des Gases PCl_3 oder PCl_5. — Br in CCl_4 gelöst bewirkt dagegen B. von $POBr_3$, und J die von P_2J_4. — Nimmt kein W. auf; beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohre auf 100° bildet sich eine geringe Menge H_3PO_3 nach: $P_2O + O_2 + 3H_2O = 2H_3PO_3$. A. Besson. Enthielt wohl noch sicher Säuren des P, da nie so geringe Mengen von P (78.85% bis 79.10%) in ähnlich dargestellten Präparaten gefunden wurden. Michaelis u. Pitsch (*Ann.* **310**, (1900) 66; *C.-B.* **1900** I, 164). — Durch keinen Versuch ist die Existenz von P_2O widerlegt worden. A. Besson (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 582; *C.-B.* **1900** II, 364). — Die Analysen sprechen dafür, daß das Prod. die Zus. P_2O hat; es ist wahrscheinlich, daß sämtliche gelb oder rot gefärbten O-Verbb. des P zum größten Teile aus P_2O bestehen, welches mehr oder minder mit P und P_4H_2 verunreinigt ist. A. Besson (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1556; *C.-B.* **1901** II, 263).

Für P_2O ber. 79.49% P. — Gefunden nach 1) 75.82, 76.61, 78.04, 79.88, 80.09, 79.89, 79.85%; nach 2) 79.37, 80.06%; nach 3) 78.85, 79.10%. Enthält nach 1) dargestellt keine Spur von H, wohl aber Spuren von Chlor. A. Besson.

d) *Sog. Phosphorsuboxydphosphat oder Phosphorsaures Phosphoroxyd.* $4P_4O,3P_2O_5$? — Man behandelt die bei der Darst. des P_4O (vgl. S. 77, 1) erhaltene gelbgefärbte Schicht zunächst mit Ae., um ihr den größten Teil der anhängenden freien Säuren zu entziehen, dann mit absol. A., welcher H_3PO_4, H_3PO_3 und wenig P neben dem Prod. löst, fällt das letztere aus der Fl. durch Ae., wäscht mit A., reinigt durch nochmaliges Lösen in A. und Fällen mit Ae. und trocknet im Vakuum über konz. H_2SO_4.

Pomeranzengelb, leicht zu pulvern, geruchlos, von sehr schwachem Geschmack. — Ist ungefähr $4P_4O,3P_2O_5$ und enthält 40 T. P_4O auf 156 T. P_2O_5. — Zerfällt bald von selbst in P_4O und P_2O_5. — Frisch bereitet, in W. völlig l.; die Lsg. setzt in einigen Stunden, bei 80° sogleich, gelbes Phosphorsuboxydhydrat (s. dieses) ab. — Die nicht zersetzte wss. Lsg. bräunt sich stark mit KOH, in der Kälte ohne Fällung; in der Wärme scheidet sich mit etwas KOH verunreinigtes P_4O ab. — A. löst das frisch bereitete Prod. vollständig mit gelber Farbe. Le Verrier.

B. Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid. P_2O_3 bzw. P_4O_6.

Berthollet. *J. polytechn. Cach.* **3**, 275.
J. Davy. *N. Edinb. Phil. J.* **15**, 48; *Schw.* **68**, (1833) 384; *Ann.* **9**, (1834) 158.
Graham. *N. Quart. J. of sci.* **6**, 83; *Schw.* **57**, (1829) 230; *Pogg.* **17**, (1829) 375.
Vogel jun. *J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 394.
Thorpe u. Tutton. *Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957. — *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82. — *J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 366. — *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147.
E. Scharff. *Über das Leuchten des Phosphors und einiger seiner Verbb. Inaugural-Dissertation, Marburg.* **1907**.

I. *Bildung.* — a) Bei der Einw. von PCl_3 auf H_3PO_3. Nacquet (*Grundz. d. mod. Chem. Berlin* **1868**, 218).

b) Beim Überleiten von trockener Luft über geschmolzenen gewöhnlichen P bildet sich neben 78.2% P_2O_5 und 17% kristallisiertem, am Licht in roten

übergehenden P, nur wenig, 4.7% P_4O_6. COWPER u. LEWES (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 10; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 65; *J. B.* **1884**, 358).

c) Neben CH_3COCl bei der Einw. von PCl_3 auf Essigsäureanhydrid nach: $3(CH_3CO)_2O + 2PCl_3 = 6CH_3COCl + P_2O_3$. BÉCHAMP (*Compt. rend.* **40**, (1855) 944; *J. prakt. Chem.* **65**, (1855) 495; *Pharm. C.-B.* **1855**, 396; *J. B.* **1855**, 504). — Ebenso bei der Einw. von PCl_3 auf CH_3COOH nach: $3CH_3COOH + 2PCl_3 = 3CH_3COCl + P_2O_3 + 3HCl$. Ist aber ein Überschuß von CH_3COOH oder PCl_3 vorhanden, so finden sekundäre Rkk. statt, im Laufe derer sich etwas P_4O bildet. BOTHAMLEY u. THOMPSON (*Chem. N.* **62**, (1890) 191; *C.-B.* **1890** II, 811).

d) *Bei der unvollkommenen Verbrennung des P* und zwar 1. wenn sich P bei höherer Temp. in einer kleinen Menge sich sparsam erneuernder oder in sehr verdünnter Luft befindet und 2. wenn P bei gewöhnlicher Temp. der Luft oder dem O ausgesetzt wird.

Langsame Verbrennung des Phosphors. — Diese ist mit sehr schwacher Wärmeentw. und mit nur im Dunkeln bemerkbarer Lichterscheinung und B. weißer, nach Knoblauch riechender, im Dunkeln leuchtender Nebel verknüpft. Das sich hierbei bildende P_4O_6 verdichtet sich mit der Feuchtigkeit der Luft zu einer tropfbaren Fl. und verwandelt sich durch weitere Aufnahme von O in ein Gemisch von H_3PO_3 und H_3PO_4. — Das Verbrennungsprod. liefert bei der Behandlung mit W. unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln eine intensiv goldgelb gefärbte Lsg., die sämtliche Eigenschaften des von LE VERRIER entdeckten „Phosphorsauren Phosphoroxyds" besitzt und beim Erhitzen auf etwa 80° sogleich, beim Stehen in der Kälte aber nach einiger Zeit koaguliert. Als Prodd. der Zers. treten dabei auf: ein gelber, flockiger Körper, von LE VERRIER als „Phosphoroxydhydrat, $P_4O + 2H_2O$" betrachtet, und in der farblosen Lsg., H_3PO_4, H_3PO_3, H_3PO_2 und PH_3. Übergießt man das Verbrennungsprod. des P ohne weitere Vorsichtsmaßregeln mit W., so tritt eine so starke Erhitzung ein, daß die Zers. ohne das Zwischenstadium der gelben Lsg. verläuft, dafür tritt ein flockiger, rotgefärbter Körper auf. Das Verbrennungsprod. kann daher nicht das Anhydrid der H_3PO_3 sein. REINITZER (*Ber.* **14**, (1881) 1884; *J. B.* **1881**, 189). (Vgl. auch S. 94, Einw. von W. auf P_4O_6.)

Der P beginnt unter gewöhnlichem Drucke bei einer Temp. von über +7° langsam zu verbrennen. Er leuchtet um so lebhafter, je verdünnter die Luft ist; das Licht nimmt selbst im Vakuum der Luftpumpe nicht ab. Läßt man dann plötzlich Luft hinzu, so hört das Leuchten auf. J. DAVY. — In zusammengepreßter Luft leuchtet der P erst bei höherer Temp., HELLWIG; er leuchtet nicht, wenn die Luft auf 1/4 zusammengepreßt ist. J. DAVY.

Im O unter gewöhnlichem Drucke zeigt P die langsame Verbrennung erst bei über 27°. (Er verhielt sich in zu verschiedenen Zeiten aus $KClO_3$ bereitetem O verschieden: bei 16° bis 27° leuchtete er bald gar nicht, bald schwächer, als in Luft, bald sehr glänzend, in Blitzen, unter einer bis zum Schmelzen gehenden Wärmeentw., aber ohne rasche Entzündung. J. DAVY.) — Bei einer Temp., bei der er nicht leuchtet, verdampft er im O unverändert und veranlaßt dann beim Zulassen von N oder H ein Leuchten. — Hat man N, H, CO, CO_2 oder HCl-Gas durch Zusammenstellen mit P mit dessen Gas beladen, so erfolgt Leuchten, wenn man O hinzuläßt. BERTHOLLET. J. DAVY. — Bei 15° und unter gewöhnlichem Drucke leuchtet der P nicht in O, wohl aber, wenn man dann eine Blase von O_3 eintreten läßt, und zwar einen Augenblick, bis das O_3 verbraucht ist. J. CHAPPUIS (*Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 419; *Ber.* **14**, (1881) 1394; *J. B.* **1881**, 116). — Zwischen P und feuchtem O findet bei 20° keine Rk. statt, wenn der O-Druck größer als 700 mm ist. Bei fallendem Drucke nimmt die Geschwindigkeit der Rk. erst schnell zu, bleibt dann nahezu konstant und fällt schließlich. Da die Rk. wahrscheinlich zwischen P-Dampf und O stattfindet, die Menge des vorhandenen P-Dampfes von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher der P verdampft, und diese Geschwindigkeit bei vermindertem O-Drucke wächst, so ist die Reaktions-Geschwindigkeit bis zu einem Drucke von 500 bis 600 mm dem O-Drucke proportional. THOMAS EWAN (*Chem. N.* **70**, (1894) 90; *C.-B.* **1894** II, 580; *Phil. Mag.* [5] **38**, (1894) 505; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 271; *C.-B.* **1895** I, 77). — Im O-Gase, welches sich unter $1^1/_2$fachem Luftdrucke befindet, leuchtet der P nicht, bis er zum Schmelzen

erhitzt ist; dann entzündet er sich, J. DAVY; umgekehrt leuchtet er in durch Luftpumpe verd. O-Gas bei gewöhnlicher Temp. SCHWEIGGER (*Schw.* **40**, (1824) 16). J. DAVY. — Je verdünnter also der O ist, sei es durch verminderten äußeren Druck oder durch Vermengung mit anderen Gasen, wie N, bei um so niedrigerer Temp. zeigt der P die Erscheinungen der langsamen Verbrennung. SCHWEIGGER. — Die Intensität der Lichtstrahlen vergrößert sich nicht bei der Verbrennung unter höherem Drucke (30 bis 35 Atm.). L. CAILLETET (*Compt. rend.* **80**, (1875) 487; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, (1875) 429; *J. B.* **1875**, 15).

Nach THÉNARD hört die langsame Verbrennung in einer Stunde auf, wenn die Luft oder der O trocken ist, weil das gebildete P_4O_6 als feste Rinde den P umhüllt und so die Berührung zwischen diesem und dem O hindert; bei Ggw. von W. wird dieses begierig von P_4O_6 angezogen, dasselbe zerfließt und die Verbrennung schreitet fort. Nach J. DAVY dagegen brennt der P auch in über konz. H_2SO_4 völlig getrockneter Luft ebenso lebhaft wie in feuchter, bis der O vollständig verbraucht ist. Nach GMELIN raucht der P zwar nicht mehr in mit konz. H_2SO_4 getrockneter Luft, leuchtet aber noch sehr schwach im Dunkeln. — Der gewöhnliche P leuchtet in trockenem O unter keinem Drucke. H. BRERETON BAKER u. H. B. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1889) 1; *J. B.* **1888**, 465). R. HARDING BREMRIDGE u. BRERETON BAKER (*Pharm. J.* [3] **987**, (1889) 958; *C.-B.* **1889** II, 232). E. SCHARFF. — Bei Anwendung von trockenem O beginnt die Rk. erst bei einem Drucke von 200 mm bei 20°. Unter Berücksichtigung der Verdampfungsgeschwindigkeit des P steigt die Oxydationsgeschwindigkeit bei fallendem Drucke schnell bis zu einem Maximum und nimmt dann proportional der Quadratwurzel aus dem O-Drucke ab. Der Verlauf der Rk. ist indessen, wahrscheinlich wegen B. eines niedrigeren Oxydes auf der Oberfläche des P, unregelmäßig. THOMAS EWAN. Die Oxydationsgeschwindigkeit nimmt bei weiterer Verd. zu; unter 100 mm Druck ist sie proportional $\sqrt{P}$. Daß sie nicht dem Drucke selbst proportional ist, erklärt sich durch die Annahme, daß die Oxydation durch gesprengte O_2-Mol. ausgeübt wird und diese Auffassung steht im Einklange mit der Tatsache, daß bei der langsamen Oxydation von P Ozon entsteht. 2 At. P vermögen 1 At. aktiven O zu erzeugen: $2P + 2O_2 = P_2O_3 + O$ und dieses O tritt dann mit O_2 zu O_3 zusammen. VAN'T HOFF (*Maandbl. natuurw.* **19**, 94; *C.-B.* **1895** I, 676). — Das bei der Oxydation von feuchtem P gebildete O_3 besitzt bei gewöhnlicher Temp. keine, bei 250° nur schwache oxydierende Kraft. WM. APP. JONES (*Am. Chem. J.* **30**, (1903) 40; *C.-B.* **1903** II, (347). — P leuchtet in reinem O stets, wenn dieser auf 562 mm verd. ist; dieser Druck ist daher als *Leuchtdruck* zu bezeichnen. M. CENTNERSZWER (*Z. physik. Chem.* **26**, (1898) 1; *C.-B.* **1898** II, 170). — Für die Oxydation des P ist eine geringe Menge W. nötig; sowohl bei Verwendung von P_2O_5 als Trockenmittel, als bei Ggw. von reichlicher Feuchtigkeit ist die Oxydation bedeutend verlangsamt; die günstigste Oxydationsgeschwindigkeit liefert das Trocknen des O mit H_2SO_4. Auch bei einem Anfangsdrucke von 2 bis 3 Atm. findet Oxydation, verbunden mit einem schwachen Leuchten statt, doch erfolgt der Vorgang langsam, bis der Druck von ca. 500 mm erreicht ist; von hier ab geht die Rk. rascher, bis der gesamte O zur B. von P_2O_5 aufgebraucht ist. Beimischung von N verändert den Verlauf der Rk. nicht wesentlich, nur macht sich in der zweiten (rascheren) Stufe nach gewisser Zeit eine Verzögerung geltend, die auf Diffusionserschwerung beruht. Mit feuchtem O beginnt die Oxydation erst unterhalb 500 mm; die Verzögerung ist physikalisch, durch die B. einer schützenden Hülle, zu erklären. E. J. RUSSELL (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 207; *J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1263; *C.-B.* **1904** I, 146). Bei 15° und Anwendung von O, welcher bei dieser Temp. mit W.-Dampf gesättigt ist, tritt Oxydation ein, wenn der O-Druck nicht mehr als 600 mm Hg beträgt. Die Ggw. von KJ-Lsg., die etwa gebildetes O_3 absorbieren würde, vermindert diesen Grenzdruck nicht. Trocknen des O mit $CaCl_2$, H_2SO_4 oder P_2O_5 erniedrigt diesen Wert; bei Benutzung von P_2O_5 kann oberhalb 330 mm keine Oxydation beobachtet werden. Die Strahlen von 5 mg $RaBr_2$ übten keinen merklichen Einfluß aus; dagegen scheint der elektrische Lichtbogen einen solchen hervorzurufen und die Oxydationsgeschwindigkeit zu vermehren. W. P. JORISSEN u. W. E. RINGER (*Chem. N.* **92**, (1905) 150; *C.-B.* **1905** II, 1217).

Das Leuchten des P in der Luft wird nicht gehemmt, wenn dieser Dämpfe von S, HCl, NH_3 oder CH_3COOH beigemengt sind. J. DAVY. GRAHAM. — Der P leuchtet noch in gasförmigem HCl oder CO_2, welches nur eine Spur Luft enthält. Dagegen wird das Leuchten gehemmt durch gasförmigen PH_3, H_2S, SO_2, CS_2- und J-Dampf (durch diesen nach J. DAVY, nicht nach GRAHAM). Br-Dampf, gasförmiges Cl, NO, NO_2, CH_4, C_2H_4 oder den Dampf von Ae., A., Steinöl, Terpentinöl, Eupion, Kreosot und anderen flüchtigen Ölen. J. DAVY. GRAHAM. VOGEL JUN. (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 394). Mehrere dieser Stoffe, aber nicht sämtliche, bilden Verbb. mit P, die zur langsamen Verbrennung weniger geeignet sind.

Der P leuchtet bei 21° in Luft, welche 1/1000 T. schwerentzündliches PH_3-Gas beigemengt enthält, nicht mehr. GRAHAM. — Bei 10° reicht weniger als 1/12 T SO_2 hin, um das Leuchten des P in der Luft zu verhindern, aber bei 80° leuchtet er wieder und schmilzt.

VOGEL JUN. [Durch B. von Schwefelphosphor? KRAUT.] — Weniger als 1 Tropfen CS_2 ist hinreichend, um das Leuchten des P in 25 ccm Luft bei 10° und selbst beim Schmelzen zu hemmen und der P leuchtet jetzt nicht mehr in frischer Luft, wenn er nicht zuvor gewaschen und mit Fließpapier getrocknet wird. VOGEL JUN. — $^1/_3$ Vol. H_2S oder $^1/_{25}$ Vol. Cl, zu 1 Vol. Luft hinzugefügt, verhindert das Leuchten des P vollständig. GRAHAM. — Br-Dampf schwächt bei 10° nur das Leuchten des P in der Luft, hebt es aber nicht völlig auf; bei 18° schmilzt P in bromhaltiger Luft, ohne zu entflammen. Vom Cl-Glas sind bei 12.5° auf 100 Vol. Luft wenigstens 8 Vol. Cl nötig, wenn das Leuchten des P aufhören soll. Ist 1 Vol. Luft mit $^1/_5$ oder auch nur mit $^1/_6$ Vol. Cl-Gas gemengt, so schmilzt der P bei 8° darin, erhitzt sich dabei bis zur Entflammung und bildet PCl_3. VOGEL JUN. — In einem Gemenge von Luft und N_2O läßt sich der P über seinen F. erhitzen, ohne zu leuchten, und entzündet sich bei seinem Kp. In Luft, welche eine Spur NO_2 enthält, leuchtet der P nicht. — CH_4 erschwert zwar die langsame Verbrennung, hindert sie aber nicht völlig. — Schon $^1/_{450}$ Vol. C_2H_4 auf 1 Vol. Luft hebt das Leuchten des P bei 15° unter gewöhnlichem Drucke auf und $^1/_{400}$ Vol. selbst bei 21°; in einem Gemenge von Luft und C_2H_4 läßt sich der P sogar auf 100° erhitzen, ohne zu verbrennen; bei vermindertem äußeren Drucke aber nimmt die hemmende Kraft des C_2H_4 ab. — Der P leuchtet im Gemenge eben noch, wenn es bei 0.5 Zoll engl. äußerem Druck auf 1 Vol. C_2H_4 1 Vol. Luft enthält; bei 1.4 Zoll auf 1 Vol. C_2H_4 2 Vol. Luft; bei 2.3 Zoll 4 Vol. Luft; bei 2.2 Zoll 9 Vol. Luft; bei 5.0 Zoll 19 Vol. Luft; bei 10.3 Zoll 29 Vol. Luft; bei 12.1 Zoll 39 Vol. Luft; bei 16.5 Zoll 49 Vol. Luft; bei 25.5 Zoll 99 Vol. Luft; bei 26.5 Zoll 199 Vol. Luft und bei 29.0 Zoll engl. 449 Vol. Luft, immer auf 1 Vol. C_2H_4. GRAHAM. — Auch Steinkohlengas hindert das Leuchten, GRAHAM; auch H, aus W.-Dampf und glühender Fe-Feile, wegen beigemengten Öldampfes, denn das mit Klavierdraht bereitete hemmt nicht. J. DAVY. — In mit A.-Dämpfen beladener Luft leuchtet der P bei 26.7° nicht. GRAHAM. — Der P leuchtet bei 19° nicht in Luft, welcher beigemengt ist: $^1/_{150}$ Vol. Ae.- oder $^1/_{1820}$ Vol. Steinöl- oder $^1/_{4444}$ Vol. Terpentinöldampf. In einem Gemenge von 3 Vol. Luft und 2 Vol. Ae.-Dampf zeigt der P erst bei 104.7° ein nur im Dunkeln bemerkbares, jedoch bei 99° wieder aufhörendes Leuchten; erst bei 115.5° tritt rasche Verbrennung ein. In einem Gemenge von 111 Vol. Luft und 1 Vol. Steinöldampf fängt der P erst bei 67.7° zu leuchten an und in einem Gemenge von 116 Vol. Luft und 1 Vol. Terpentinöldampf erst bei 83.5°. Aber der Steinöl- und der Terpentinöldampf verliert seine hemmende Kraft bei Verminderung des äußeren Druckes sehr schnell. Auch der Dampf des sich aus dem Ölgase absetzenden Öls wirkt hemmend. GRAHAM. — Der Dampf von Europion und noch mehr der von Kreosot, in kleiner Menge der Luft beigemengt, vermindert das Leuchten oder verhindert es ganz. VOGEL JUN. — Kampferdampf, der Luft beigemengt, wirkt nicht hemmend, GRAHAM, wirkt hemmend, J. DAVY. — Die Dämpfe von Teer, Pfefferminz-, Terpentin-, Citronenöl, Ae., Benzin verlangsamen die Oxydation des P sehr, DESCHAMPS (*Compt. rend.* **52**, (1861) 355; *J. B.* **1861**, 110), weil P bei Ggw. von O z. B. mit Terpentinöl eine Verb. bildet. C. VON THAN u. MOLNÁR. Bringt man in einen mit Luft gefüllten Kolben P, Terpentinöl und dann eine Blase von O_3, so tritt momentanes Leuchten ein; ein Teil des O_3 wird vom Terpentinöl zerstört, der andere Teil verbrennt etwas P-Dampf; das anfänglich an der Eintrittsstelle des O_3 beobachtete Leuchten verbreitet sich bald darauf durch den ganzen mit P-Dampf erfüllten Raum; schließlich leuchtet der P nur noch allein, und das Phänomen verläuft in gewohnter Weise. J. CHAPPUIS. Mengt man dem O Gase bei, so findet man, daß einige den maximalen Partialdruck, bei welchem der P zu leuchten beginnt, nicht wesentlich beeinflussen; sie wirken also nur als Verdünnungsmittel für den reinen O, ähnlich wie die Luftpumpe. Andere Gase wieder verhindern das Leuchten des P im O bis zu einem gewissen Grade und bewirken, daß der höchste Partialdruck des O, bei dem das Leuchten eintritt, erniedrigt wird. Bei der quantitativen Prüfung des Einflusses wechselnder Mengen von folgenden Gasen oder Dämpfen auf den *Leuchtdruck* des Sauerstoffes (s. S. 84): N, C_2H_5Br, $C_2H_4Br_2$, $CHCl_3$, Ameisensäureäthylester, Essigsäuremethyl- und -äthylester, $C_2H_4Cl_2$, CS_2, C_6H_6, Toluol, Äthylbenzol, p-Xylol, o-Xylol, m-Xylol, Chlorbenzol, C_6H_5OH, Benzoesäuremethylester, Pentan, Hexan, Ae., C_2H_4, Oktan, Dekan, tertiäres Amylchlorid, Mesithylen, CH_3J, C_2H_5J, Allyljodid, Amylchlorid und Jodbenzol wurde gefunden, daß die Stoffe annähernd in dieser Reihenfolge auf den Leuchtdruck einwirken; enthält z. B. der Sauerstoff 0.070 Vol.-Proz. Jodbenzol, so wird sein Leuchtdruck auf 337 mm herabgedrückt; von C_2H_5Br bewirken erst 21.1 Vol.-Proz. ein Herabdrücken auf 344 mm, von N 23.7 Vol.-Proz. sogar nur auf 484 mm und von Phenol 0.161 Vol.-Proz. einen Leuchtdruck von 488 mm. Der Zusammenhang zwischen dem Gehalt eines jeden Gasgemisches an dem fremden Bestandteil und dem Leuchtdruck kann durch eine lineare Gleichung ausgedrückt werden. M. CENTNERSZWER.

Leuchtdruck bei Gegenwart fremder Substanzen. — In den Tabellen bedeutet x den Vol.-Prozentgehalt des Gasgemisches an dem zugemischten Gase, P den Luftdruck, px den aus diesem berechneten Partialdruck des O beim Eintritt des Leuchtens.

Äthylen.

x	P	px	px korr.	px ber.
0.0	592	573	566*	
0.1	568	550	533	546
0.2	524	505	490	534
0.3	510	490	475	523
0.4	500	480	466	513
0.5	488	468	454	503
0.7	422	401	389	482
1.0	387	365	354	451
2.0	288	265	257	356
3.0	226	202	196	270
4.0	210	185	179	192
5.0	181	155	150	124
10.0	97	71	69	0
17.8	59	34	33	52

* N-Gehalt 3%.

Benzol. I. Die Änderung der Benzolkonzentration geschah durch Änderung der Sättigungstemp. — t = Sättigungstemp.; P_B = der dieser Temp. entspr. Dampfdruck des Benzols.

t	P_B	x	P	px
		0.00	623	605
0°	23.9	3.08	448	417
10°	45.2	5.88	473	428
15°	58.1	7.35	456	406

II. Das gesättigte Gas wurde über Hg aufgefangen; die Konzentrationsänderung geschah durch Vermischen mit reinem O; das Versuchsgefäß wurde nach vorhergehendem Evakuieren mit dem Gase gefüllt; die einzelnen Zahlen schwankten beträchtlich (20 bis 40 mm) in den Parallelversuchen.

t	P_B	x	P	px
17°	64.14	0.00		
„	„	0.21	628	609
„	„	0.42	593	574
„	„	0.85	577	554
„	„	2.13	539	515
„	„	4.28	521	482
„	„	8.74	483	425

III. Reiner O wurde direkt in das Versuchsgefäß eingeleitet, welches mit der entspr. Benzollsg. gefüllt war; das Sättigungsgefäß wurde fortgelassen und das Gas sättigte sich beim Durchstreichen der Lsg. Entsprechend der geringen Löslichkeit von Benzol in W. war die Sättigung nicht vollkommen; die Zahlen für die Leuchtdrucke fielen deshalb im allgemeinen zu hoch aus. — $\frac{v}{V}$ bedeutet, daß v ccm der gesättigten Lsg., bzw. des gesättigten Gases auf V ccm mit reinem W., bzw. reinem O verd. worden sind.

t	P_B	$\frac{v}{V}$	x	P	px
20°	74.14	0	0.0	607	589
„	„	1/100	0.1	592	573
„	„	1/20	0.5	566	545
„	„	1/10	1.0	543	520
„	„	1/4	2.4	525	495
„	„	1/2	4.8	504	463
„	„	3/4	7.3	506	453
„	„	1	9.7	483	420
„	„	Benzol direkt eingeführt	18.5	400	308

IV. Das Gas wurde mit Benzol gesättigt, dann mit reinem O entsprechend verd. und in das mit einer Benzollsg. gefüllte Versuchsgefäß eingeleitet. Diese Zahlen sind als die zuverlässigsten anzusehen.

t	P_B	$\frac{v}{V}$	x	P	px	px korr.	px ber.	B.
16.3°	63.72	0	0.00	607	589	530*		753 mm
"	"	1/16	0.52	528	507	456	497	" "
"	"	1/8	1.04	503	480	432	477	" "
"	"	1/4	2.08	474	446	401	416	" "
"	"	1/2	4.14	457	420	378	345	" "
"	"	1	8.25	416	364	328	335	" "

* N-Gehalt 9%.

Nach III wurden ferner untersucht Orthoxylol, Paraxylol, Äthylbenzol, Phenol, CS_2, Äther, $CHCl_3$, Methyljodid, Athylacetat. — Nach IV. Toluol, Metaxylol, Chlorbenzol, Jodbenzol Methylbenzol, Äthylenbromid, Äthylacetat, Äthylbromid, Pentan, Äthylidenchlorid, Hexan, Octan, Dekan, Amylchlorid $((CH_3)_2CH.CH_2CH_2Cl)$, Tertiäres Amylchlorid $((CH_3)_2.CCl.CH_2.CH_3)$, Äthylformiat. — Für Äthyljodid wurde bis 1/100 nach III, von da an nach IV. gearbeitet: bei Konz. über 1/16 leuchtete der P überhaupt nicht mehr; in gleicher Weise wurde für Allyljodid verfahren; hier hörte bei Konz. über 1/6 das Leuchten auf.

Versuche mit reinem O. a) *Benzol.* — Nach IV.

t	P_B.	$\frac{v}{V}$	x	P	px	B.
16.3	63.72	0	0.00	580	562	766 mm
"	"	1/4	2.04	473	445	" "
"	"	1/2	4.06	448	412	" "
"	"	3/4	6.08	421	377	" "
"	"	1	8.09	402	352	" "

b) $CHCl_3$. — Nach IV.

t	P_{CHCl_3}	$\frac{v}{V}$	x	P	px	B.
20°	152.5	0	0.0	580	562	758 mm
"	"	1/4	4.9	537	492	" "
"	"	1/2	9.9	502	435	" "
"	"	3/4	14.8	475	387	" "
"	"	1	19.4	450	344	" "

c) N. — Es wurden v ccm Luft mit reinem O zu V ccm gemischt.

N-Gehalt der Luft 79.16%	$\frac{v}{V}$	x	P	px	px ber.
"	0.00	0.0	585	567	
"	0.05	4.0	592	551	553
"	0.10	7.9	604	540	540
"	0.15	11.9	617	528	528
"	0.20	15.8	631	516	513
"	0.30	23.7	658	484	486

M. Centnerszwer.

Maximale Leuchtdrucke des P nach E. Scharff:

I. Zimmertemp. = 14°; B. = 746.53 mm; W.-Dampftension bei 14° = 11.94 mm. II. Zimmertemp. = 16°; B. = 749.74 mm; W.-Dampftension bei 16° = 13.56 mm. — P_l = Leuchtdruck; p_l = entspr. O-Partialdruck; P_e = Erlöschungsdruck; p_e = entspr. O-Partialdruck.

I.

t	P_l	p_l	P_e	p_e	P_l berechnet nach: $P = 23.75 . t + 102.29$	
2°	181.15	169.19	199.86	188	149.79	+31.36
3°	192.36	180.40	219.81	207.85	173.54	+18.82
4°	218.83	206.86	240.74	228.77	197.29	+21.54
5°	240.74	228.77	247.74	235.77	221.04	+19.70
6°	249.73	237.76	260.19	248.22	244.79	+ 4.94
7°	292.59	280.61	323.03	311.06	268.54	+24.05
8°	302.09	290.11	354.97	342.99	292.29	+ 9.80
9°	329.56	317.57	383.40	371.41	316.04	+13.52
10°	351.15	339.16	397.38	385.39	339.79	+11.36
11°	367.45	355.45	421.95	409.95	363.54	+ 3.91
12°	385.40	373.40	458.23	446.29	387.29	— 1.89
13°	393.38	381.37	476.18	464.17	411.04	—17.66
14°	419.33	407.32	512.08	500.07	434.79	—15.46
15°	458.23	446.21	545	532.98	458.54	— 0.31
16°	470.21	458.18	589.89	577.86	482.29	—12.08
17°	499.19	487.09	648,76	636.73	506.04	— 6.91
18°	519.08	507.04	709.14	697.10	529.79	—10.71
19°	556	543.96	754.53	742.49	553.54	+ 2.46
20°	580.91	568.85	786.44	774.38	577.29	+ 3.62

II.

t	P_l	p_l	P_e	p_e	P_l berechnet nach: $P = 22.18\ t + 136.35$	
2°	174.15	160.57	204.24	190.66	180.63	—6.48
3°	196.26	182.68	255.10	241.52	202.77	—6.51
4°	222	208.41	287.51	273.92	224.91	—2.91
5°	259.09	245.50	373.76	360.17	247.05	+12.04
6°	277.04	263.45	402.21	388.61	269.19	+7.85
7°	298	284.4	466.51	452.91	291.33	+6.67
8°	315.93	302.33	479	465.40	313.47	+2.46
9°	333.87	320.26	559.26	545.65	335.61	—1.74
10°	358.84	345.23	561.24	547.63	357.75	+1.09
11°	370.81	357.19	413.72	400.10	379.89	—9.08
12°	401.66	388.04	469.08	455.46	402.03	—0.37
13°	423.61	409.98	540.38	526.75	424.17	—0.56
14°	444.54	430.91	570.30	556.67	446.31	—1.77
15°	471.48	457.84	577.30	565.66	468.45	+3.03
16°	489.43	475.78	603.70	590.05	490.59	+1.16
17°	501.68	488 03	656.06	642.40	512.73	—11.05
18°	530.19	516.53	711.67	698.01	534.87	—4.68
19°	562.60	548.94	758.29	744.63	557.01	+5.59
20°	586.55	572.85	808.37	794.70	579.15	+7.40

Bei —4.31 (nach I.) bzw. —6.16 (nach II.) tritt also bei keinem Drucke mehr Leuchten auf. Unter normalem Drucke tritt das Leuchten des P nach I. bei 27.6°, nach II. bei 28.6° ein.

Leuchtdrucke des P_4O_6 nach E. Scharff:

t	I.		II.	
	Leuchtdruck	O-Partialdruck	Leuchtdruck	O-Partialdruck
15°	303.58	301.38	320.48	318.26
20°	436.81	424.30	430.25	427.74
25°	451.27	448.37	473.17	470.27
30°	491.20	487.20	484.15	480.15
35°	520.31	515.49	521.08	516.18
40°	614.94	608.94	599.91	593.91
45°	640.89	633.45	642.82	635.38
50°	675.82	667.32	646.82	637.32
55°	701.77	689.87	696.71	684.81
60°	713.73	698.28	715.67	700.22

Im ganzen sind geringe Drucke erforderlich, um P_4O_6 zum Leuchten zu bringen, so daß man behaupten kann, daß dieser Körper gegen reinen O ziemlich träge ist.

Nach Berzelius (*Lehrb. 5. Aufl.* **1**, 195) und Marchand (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 1; *Pharm. C.-B.* **1850**, 508; *Ann.* **76**, (1850) 222; *J. B.* **1850**, 260) beruht das Leuchten des P bei niederer Temp. nicht immer auf Oxydation, sondern oft nur auf Verdampfung und der dadurch bewirkten Molekularverändeung. Nach Marchand leuchtet der P in sämtlichen Gasen und Dämpfen, die sich nicht chemisch mit ihm verbinden, erfordert aber dazu in manchen eine stärkere Erhitzung, mitunter bis zu seinem Kp. Im trocknen O leuchtet P wegen B. einer Kruste von P_4O_6 nicht lange, beginnt aber wieder zu leuchten, wenn dieselbe durch vorsichtiges Schmelzen des P zerrissen wird. Im O leuchtet der P noch bei —12°, in Luft bei —3°, und zwar nicht infolge von Oxydation, sondern von Verdampfung. Marchand. — Der P leuchtet nur infolge von Oxydation, nie lediglich von Verdunstung, daher nicht in der Torricelli'schen Leere, nicht in völlig O-freien Gasen, unter der bis auf 1 mm Druck entleerten Glocke der Luftpumpe und in mit etwas O verunreinigten indifferenten Gasen solange, bis der O aufgebraucht ist. Schrötter (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 158; *Ber. Wien. Akad.* **9** (1852) 414; *Pharm. C.-B.* **1853**, 378; *J. B.* **1852**, 332). — In O-freier Atm. leuchtet der P nicht. E. Mitscherlich (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 270; *Ber. Berl. Akad.* **1855**, 409; *J. B.* **1855**, 300). — Der P leuchtet nur bei Ggw. von O, in reinem O-Gase aber nicht, oder nur wenig, weil sich eine Oxydschicht bildet. Meissner (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* **1862**, 213; *J. B.* **1862**, 51). — Das Leuchten des P in feuchter Luft beruht wahrscheinlich auf B. von O_3. Bei der langsamen Oxydation des P in feuchter Luft bilden sich neben O_3 und Säuren des P auch H_2O_2 und $(NH_4)NO_2$. Die dabei auftretenden Nebel bestehen vorzugsweise aus letzterem. Schönbein (*Pogg.* **75**, (1848) 377; *J. B.* **1847/48**, 330). — Als Hauptnebenprod. tritt H_3PO_4 auf; $(NH_4)NO_2$ ist nicht nachweisbar. A. R. Leeds (*Ann.* **200**, (1880) 286; *J. B.* **1880**, 249). Bei gleichzeitiger Einw. von feuchtem O und N auf P entstehen $(NH_4)NO_2$ und $(NH_4)NO_3$. E. J. Russell (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 207; *J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1263; *C.-B.* **1904** I, 146). Die Nebelbildung wird hauptsächlich durch Antozon veranlaßt. Meissner. — Die Phosphornebel und das Leuchten des P entstehen durch Oxydation des durchsichtigen P-Dampfes, die Nebel bestehen aus P_2O_5, P_4O_6 und P-Dampf. Sie können sich aus trocknem P und O bilden und sind dann frei von O_3 und Antozon; H_2O_2 und $(NH_4)NO_2$ sind daher nur zufällige Bestandteile; der eigentümliche Phosphorgeruch rührt bei Abwesenheit von O_3 wahrscheinlich von sich oxydierendem P-Dampf her. W. Schmid (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 414; *J. B.* **1866**, 113). — Die Ursache des Leuchtens ist der verbrennende P-Dampf. In reinem O von gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem Druck findet weder Leuchten, noch Oxydation des P statt; es ist dazu eine Verdünnung des O durch Verminderung des Drucks oder durch Beimischung anderer Gase erforderlich. Bei 10 bis 11° war eine Verminderung des Drucks um 330 mm erforderlich, um den P leuchten zu machen; von N war zu demselben Zwecke bei 17.5° ein Zusatz von etwa 0.65, von H bei 16° von 1 Vol. auf 1 Vol. O erforderlich. — Auch das Sperrwasser, über welchem P in O oder einem andern Gase aufbewahrt worden ist, macht infolge einer Aufnahme von P-Dampf die hindurchgehenden Blasen von Luft und besonders von H leuchtend. — Die das Leuchten des P verhindernden Gase und Dämpfe, insbesondere Steinkohlengas, wirken nicht durch Verhinderung des Verdampfens, sondern durch Verhinderung der Oxydation des Phosphors. W. Müller-Erzbach (*Ber.* **3**, (1870) 84; *J. B.* **1870**, 279; *Ber.* **12**, (1879) 2130; *J. B.* **1879**, 224). — Bei der Verbrennung des P, finde sie auch noch so langsam statt, bildet sich zunächst immer erst P_2O_5, und erst durch Einw. von P auf dieses P_4O_6. Blondlot (*Compt. rend.* **66**, (1868) 351). Das Leuchten des P ist eine begleitende Erscheinung der Oxydation des P-Dampfes, die bei völligem Ausschlusse der Berührung mit O aufhört. Der Vorgang ist durch Temp. und Druck beeinflußt und kann bei gegebener Temp. nur zwischen bestimmten Druckgrenzen vor sich gehen; die untere Grenze ist so niedrig, daß sie sich der Bestimmung entzieht. Die obere wächst proportional der Temp.-Veränderung und es scheint, daß bei 14° die Phosphoreszenz gänzlich aufhört. Mischt man den O mit einem indifferenten Gase, so wirkt dies nicht durch Verd. des O, sondern beeinträchtigt die Phosphoreszenz auch, wenn der Partialdruck des letzteren derselbe bleibt, und zwar je nach der Natur des Gases in verschiedenem Grade. Joubert (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1853; *J. B.* **1874**, 147).

Die bisweilen auftretenden leuchtenden Wolken und das intermittierende Leuchten sind durch die Abwesenheit von P_4O_6 bedingt. Die Flammenerscheinung bildet sich bei niedrigen Tempp. in einiger Entfernung von der Sbst. und ist an ganz bestimmte Konzentrations- und Mischungsverhältnisse von Luftsauerstoff und oxydierbarem Gase geknüpft. Ist die für die Oxydation günstige Mischung eingetreten, so erfolgt diese unter plötzlichem Aufleuchten, und es dauert einige Zeit, bis durch Diffusion wieder ein Gemisch hergestellt ist, welches sich spontan zu oxydieren vermag. Bei höherer Temp. tritt direkt über der Sbst. intermittierendes Leuchten auf; die entweichenden Dämpfe werden sofort oxydiert. Das periodische Auf-

treten des Leuchtens darf nicht als eine Hemmung des Prozesses angesehen werden, sondern ist eine der Oxydation des P_4O_6 eigentümliche Erscheinuug. Der Prozeß entwickelt sich stoßweise; mit steigender Temp. vermehren sich die Stöße in der Zeiteinheit, und das hellste Leuchten ist nur eine ununterbrochene Reihenfolge solcher Stöße. E. SCHARFF. — P leuchtet im O_3; ist kein O_3 nachweisbar, so zeigt sich auch kein Leuchten. J. CHAPPUIS. O_3 ist der einzige Stoff, der den Leuchtdruck nicht erniedrigt, sondern erhöht; auf seine Ggw. ist es zurückzuführen, daß, wenn der Druck einmal unter den Luftdruck gesunken, also Leuchten unter B. von O_3 eingetreten ist, beim Vermehren des O-Druckes das Leuchten nicht bei demselben Punkte wieder aufhört. M. CENTNERSZWER. Die mit feuchtem P in Berührung gewesene Luft ist in allen Fällen imstande, KJ-Stärkekleister zu bläuen und enthält O_3; ob neben O_3 auch H_2O_2 entsteht oder nicht, muß dahingestellt bleiben. H. MC. LEOD (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 118; *Ber.* **13**. (1880) 568; *J. B.* **1880**, 246). Vgl. auch KINGZETT (*Chem. N.* **41**, (1880) 76; *J. B.* **1880**, 247). — Das bei der Oxydation von feuchtem P durch Luft neben O_3 entstehende H_2O_2 (ungefähres Verhältnis $H_2O_2 : O_3 = 1 : 3.4$), welches nicht durch den Luftstrom mit fortgerissen wird, sondern im W. zurückbleibt, ist als sekundäres, aus einem Oxydationsprod. des P und W. entstehendes Prod. anzusehen. KINGZETT (*J. Chem. Soc.* **37**, (1880) 792; *Ber.* **14**, (1881) 248; *J. B.* **1880**, 248). — Bei der langsamen Oxydation des P tritt neben H_2O_2 jedenfalls auch noch O_3 auf; hierfür spricht namentlich der eigentümliche, durchdringende Geruch. A. R. LEEDS (*Chem. N.* **41**, (1880) 163; **42**, (1880) 17; *Am. Chem. J.* **2**, (1880) 147; *Ber.* **13**, (1880) 1066; *J. B.* **1880**, 247). — Daß die Verdampfung des P die Hauptursache der Phosphoreszenz und des Leuchtens ist, geht aus folgendem hervor: Bringt man in eine mit Hg gefüllte Röhre zuerst etwa $^1/_3$ ihres Vol. O, dann einige Kubikzentimeter dest., ausgekochtes W., so leuchtet, wenn man an einem Drahte etwas P in die O-Atm. einführt, der P. Bringt man jedoch einige Stückchen P in den App., so daß sie ganz vom W. bedeckt sind, und läßt man dann das Ganze einige Monate stehen, so leuchtet ein in den O gebrachtes Stück P nicht mehr. Der P entwickelt nämlich Dämpfe, welche durch das W. in den O dringen, dieser sättigt sich ganz mit dem P-Dampf und der neu eingeführte P kann dann nicht mehr verdampfen. J. CORNE (*J. Pharm. Chim.* [5] **6**, (1882) 17; *C.-B.* **1882**, 611; *J. B.* **1882**, 244). — Nicht die B., sondern die Verbrennung des P-Dampfes verursacht das Leuchten, denn im ersten Augenblicke leuchtet die Gesamtmenge des O, nachher der Phosphor. J. CHAPPUIS. — Schüttelt man eine kleine gewogene Menge von P mit Luft und Indigolsg. von bekanntem Gehalte, so findet man, daß sich für 1 At. P 0.6 At. aktivierter O bilden. Ob der P zu H_3PO_4 oder zu H_3PO_3 oxydiert wird, scheint hierbei gleichgültig zu sein, da das Verhältnis dasselbe bleibt und bei beiden Rkk. scheint durch 1 At. P 0.5 At. O oxydiert zu werden. Die Oxydation des P unter Leuchten wird durch einen in der Kolbenatmosphäre vorhandenen Bestandteil gehemmt und tritt erst wieder ein, nachdem der Bestandteil durch Schütteln mit der Indigolsg. absorbiert ist. Der hemmende Stoff kann O_3 nicht sein, da dieses das Leuchten befördert. Es ist wahrscheinlich, daß die hemmende Wirkung auf die elektrische Ladung der als Ionen vorhandenen freien O-Atome zurückzuführen ist. VAN'T HOFF (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 411; *C.-B.* **1895** I, 821). — P ist allerdings autoxydabel, doch kann es nicht zweifelhaft sein, daß er die Aktivierung des O nicht durch seine Autoxydation bewirkt. M. TRAUBE (*Ber.* **16**, (1883) 123; *J. B.* **1883**, 268). — Die Verdampfung des P bei gewöhnlicher Temp. ist zu gering, als daß sie Lichtwirkung erklären könnte; das Leuchten wird vielmehr durch die Oxydation eines sehr flüchtigen Oxydes des P hervorgerufen, welches viel Ähnlichkeit mit P_4O_6 hat. Ein inaktives, mit P-Dampf gesättigtes Gas vermag bei der Oxydation keine Leuchtwirkung hervorzurufen. E. JUNGFLEISCH (*Compt. rend.* **140**, (1905) 444; *C.-B.* **1905** I, 851). Bei der Einw. von O auf P bilden sich Elektronen, die mit O_2 Ozon liefern; es entsteht ein Gleichgewicht zwischen O_2, O_3 und den Gasionen, und zwar muß die Konz. der letzteren um so größer sein, je kleiner die des O_2 ist; bei steigendem Drucke des O_2 wird die Ozonkonz. auf Kosten der Gasionen vergrößert. Das Leuchten spielt die Rolle eines Indikators, der die Konz. der Gasionen angibt. R. SCHENCK (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 37; *C.-B.* **1904** I, 493). Wenn der Ionisationsgrad des O_2 zunimmt, muß die Konz. des O_3 kleiner werden. P, welcher wegen zu hohen Druckes von O_2 nicht leuchtet, zeigt die Erscheinung sofort, wenn eine Spur von O_3 hinzugelassen wird. W. P. JORISSEN (*Chem. N.* **92**, (1905) 62; *C.-B.* **1905** II, 878 u. 1153).

Der sich oxydierende P vermag eine lichtdicht verpackte, photographische Platte zu belichten. W. P. JORISSEN (*Chemisch Weekblad* **1**, (1904) 337; *C.-B.* **1904** I, 1055).

Geschichtlicher Überblick über die das Leuchten des P betr. Arbeiten: THORPE (*Chem. N.* **61**, (1890) 140; *C.-B.* **1890** I, 791) und E. SCHARFF.

Der rote P entzündet sich im O beim Erhitzen auf 260° und verbrennt vollständig erst bei 300°, SCHRÖTTER; er entzündet sich im O noch nicht bei 255°. HITTORF. — Im Gegensatze zum gewöhnlichen P vermag der rote Phosphor O nicht zu ozonisieren, wohl, weil er nicht als solcher verdampfen kann; die mangelnde O_3-B. ist die Ursache dafür, daß

roter P an der Luft nicht die langsame Verbrennung zeigt. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **60**, (1853) 154; *J. B.* **1853**, 321). — Feuchter roter P verbreitet bei der langsamen Oxydation wohl Geruch nach O_3, zeigt aber kein Leuchten. TH. B. GROVES (*Pharm. J.* [2] **6**, (1865) 643; *Pharm. Viertelj.* **15**, (1865) 270; *J. B.* **1865**, 134). — Selbst bei Ggw. von P_2O_5 wird trockner roter P durch trocknen O über einem Argand-Brenner nicht verbrannt; wird eine nur sehr geringe Menge W. zugelassen, also ein wenig feuchter O verwendet, so findet bei Rotglut eine unvollkommene Verbrennung statt, und zwar um so unvollkommener, je weniger feucht der O ist. BRERETON BAKER (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 349; *Ber.* **18**, (1885), Ref. 426; *J. B.* **1885**, 61). – Der rote P verbrennt in trockenem O nicht, wohl aber in dem feuchten Gase schon bei 260°, ohne vorher in die gewöhnliche Modifikation übergegangen zu sein. H. BRERETON BAKER u. H. B. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1889) 1; *J. B.* **1888**, 465). R. HARDING BREMRIDGE u. BRERETON BAKER (*Pharm. J.* [3] **987**, (1889) 958; *C.-B.* **1889** II, 232). — Vorlesungsversuch, betr. die Verbrennung von P im O und Nachweis der dabei stattfindenden Gewichtszunahme des P und Volumabnahme des Sauerstoffs: J. LANG (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **18**, (1905) 202; *C.-B.* **1905** II, 949).

II. *Darstellung.* — Erhitzt man P in einer Luft enthaltenden, engen Glasröhre bis auf 100°, so sublimiert P_4O_6 unter gleichzeitiger B. von etwas P_4O [rotem Phosphor, KRAUT]. STEINACHER (*A. Gehl.* **1**, 681). — Hierzu verfährt man folgendermaßen: a) nach BERZELIUS (*Lehrb.* **2**, 67): Man schmilzt das eine Ende einer 25 cm langen und 1 cm weiten Glasröhre bis auf eine Öffnung von der Größe einer dicken Stecknadel zu, biegt die Röhre 1 bis 2 cm von diesem Ende entfernt unter einem stumpfen Winkel ab, bringt ein Stück P bis nahe an die enge Öffnung hinein und erhitzt ihn von Zeit zu Zeit, wobei er mit blasser, grünlich gefärbter Flamme zu P_4O_6 verbrennt, das sich im aufwärts stehenden Teile der Röhre verdichtet. b) nach THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82): der trockene P wird in zollangen Stückchen in eine Verbrennungsröhre gebracht, welche an dem einen Ende in eine aufwärts gerichtete, offene, enge Röhre ausgezogen, am vorderen Ende aber bajonettartig umgebogen ist, um den geschm. P zurückzuhalten. Dieses Ende ist in eine Messingröhre eingepaßt, die von einer weiteren Messingröhre so umgeben ist, daß der Zwischenraum zwischen beiden mit W. gefüllt werden kann. Nahe dem Ausgange ist in die innere Röhre ein längerer, loser Pfropfen aus Glaswolle gesteckt und dann mittels eines gewöhnlichen Korks eine mit Eis gekühlte U-Röhre als Vorlage angefügt, deren Schenkel mindestens 1 Fuß lang sein müssen; an der unteren Biegung ist ein kurzer, vertikaler Ansatz angeschmolzen, der mit einem Stopfen in eine kleine Flasche eingefügt ist. Der App. wird durch eine, mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche mit der Saugpumpe verbunden. Man saugt einen raschen Luftstrom durch die Röhre und erhitzt den P bis zur Entzündung. Dabei entstehen stets beträchtliche Mengen von P_4O. Nachdem die Verbrennung etwa $^1/_4$ Stunde im Gange gewesen ist, erwärmt man das W. in der Messingröhre auf 50° und nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde tritt das P_4O_6 in der Vorlage auf, während P_2O_5 vollständig durch die Glaswolle zurückgehalten wird. Sobald etwa $^4/_5$ des P verbrannt sind, entfernt man die Vorlage und schmilzt das P_4O_6 in die kleine Flasche herab.

Übersicht über die Methoden der Oxydation des Phosphors: A. SOMMER (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 574; *J. B.* **1885**, 2063).

III. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Aussehen*, *Kristallform*, *Geschmack*, *Geruch*, *Reaktion.* — Weiße, sehr voluminöse Flocken. STEINACHER. Schneeweiße, wachsähnliche Masse. THORPE u. TUTTON. — Die Kristalle, welche sich beim Abkühlen des geschmolzenen Oxyds bilden, stellen bisweilen zollange Säulen, bisweilen ziemlich lange, dünne, in Pyramiden endende Prismen dar, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen und bei denen

die Symmetrieebene Ebene der optischen Achsen ist. THORPE u. TUTTON. — Schmeckt sauer, eigentümlich stechend; riecht knoblauchartig. STEINACHER. — Rötet trockenes Lackmuspapier nicht, feuchtes aber sehr stark. STEINACHER.

Die aus dem Schmelzflusse, durch Sublimation oder aus Lsgg. in C_6H_6 oder CS_2 erhaltenen Kristalle sind monokline Prismen {110} mit {010}, {100}, {101}, {10$\bar{1}$} und {011}, an welchen nur einige Kantenwinkel approximativ gemessen werden konnten: (101):(100) = 48°; (10$\bar{1}$):(100) = 64°; [011, 100]:[0$\bar{1}$1, 100] = 96°. Eine Schwingungsrichtung in {010} bildet 20° mit c im spitzen Achsenwinkel ac; Ebene der optischen Achsen (010); durch a (100) ein Achsenbild sichtbar. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545). GROTH (*Chemische Kristallographie*, **1906**, 106).

2. *Spezifisches Gewicht.* — a) der Kristalle: $D.^{21}$: 2.135; b) des geschmolzenen Oxyds: $D.^{24.8}{}_4$: 1.9358. THORPE u. TUTTON.

3. *Ausdehnung; spez. Vol.; Atomvolum.* — Ausdehnung durch Wärme: $V = 1 + 0.00088824.t - 0.00000013873.t^2 + 0.0000000038446.t^3$, oder nach Korrektion für die Ausdehnung des Glases: $V = 1 + 0.00091377.t - 0.00000011175.t^2 + 0.0000000038607.t^3$. THORPE u. TUTTON.

Die D. des P_4O_6 bei seinem Kp. berechnet sich zu 1.6897; daraus berechnet sich das spez. Vol. zu 130.2. THORPE u. TUTTON.

Unter der Annahme, daß sämtliche O-Atome im P_4O_6 einfach gebunden sind, aber nach KOPP das Atomvol. 7.8 haben, folgt, daß das Atomvol. des P im P_4O_6 = 20.9 ist, also gleich dem des freien Phosphors. THORPE u. TUTTON.

4. *Optisches und magnetisches Verhalten.* a) Brechungsindex des flüssigen Oxyds:

$$\mu = 1.5171 + \frac{817670}{\lambda^2} - \frac{316590000000}{\lambda^4} + \ldots$$

Die Beobachtungen wurden mit Li-, Tl- und Na-Licht und dem Lichte der drei H-Linien C, F und G angestellt. THORPE u. TUTTON.

b) *Dispersionsäquivalent*: 4.17. THORPE u. TUTTON.

c) *Molekularrefraktion.* — Aus Na_2HPO_3 findet man für P_4O_6 21.43 (n) und 14.25 (n²). ZECCHINI (*Atti dei Linc.* [5] **2**, (1893) I, 31; *C.-B.* **1893** I, 597; *Gazz. chim. ital.* **23**, (1893) I, 97 u. 109; *C.-B.* **1893** I, 716).

d) *Spez. magn. Rotation.* — Nach PERKIN: 1.5832. THORPE u. TUTTON.

e) *Molekularrotation*: 9.962. THORPE u. TUTTON.

5. *Elektrisches Verhalten.* α) Spez. Leitfähigkeit. — Bei 25° geringer als $1.2.10^{-7}$. R. SCHENCK, F. MIHR u. H. BANTHIEN.

β) DE.: 3.2 (dicht über dem F. 22°). R. SCHENCK, F. MIHR u. H. BANTHIEN.

6. *Thermisches.* — Schmilzt bei 22.5° zu einer klaren, farblosen, sehr beweglichen Fl., welche bei 21° wieder erstarrt und Neigung zeigt, bei noch niedrigeren Tempp. fl. zu bleiben. — Siedet konstant und ohne Zers. bei 173.1° (korr.); die Destillation muß wegen der großen Affinität des Oxyds zu O (vgl. unten) in einer Atm. von N oder CO_2 ausgeführt werden. — Beim Erhitzen in geschlossener Röhre auf 210° trübt es sich; bei einer etwas höheren Temp. scheidet sich ein anfänglich gelb, dann dunkelrot gefärbter Körper aus. Erst bei der Temp. des sd. S wird die Zers. vollständig; die ganze M. besteht dann aus gewöhnlichem P und P_2O_4. Die Zers. verläuft nach: $2P_4O_6 = 3P_2O_4 + P_2$. THORPE u. TUTTON.

Bildungswärme. — $^1/_2(P_2O_3) = +122100$ cal. J. OGIER (*Compt. rend.* **87**, (1878) 210; *C.-B.* **1878**, 618; *J. B.* **1878**, 98). $P + {}^1/_2O_3 = {}^1/_2P_2O_3$ (wasserfrei) . . . . $< +37400$ cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 107).

Dampfdruck.

Temp.	mm Hg	Temp.	mm Hg
22.4°	2.7	54.7°	11.9
26.2°	3.0	64.4°	18.4
30.8°	4.1	70.0°	37.5
34.8°	4.9	72.7°	50.8
40.8°	6.0	88.6°	248.7
46.6°	8.0	91.2°	297.9
50.0°	9.5		

R. SCHENCK, F. MIHR u. H. BANTHIEN.

Molekulargewicht; Dampfdichte. — *Mol.-Gew.* — Des in C_6H_6 gel. Oxyds nach der Gefrierpunktsbestimmungsmethode gef.: 227; ber. für P_4O_6: 220. THORPE u. TUTTON. In Naphthalin gef. 218. R. SCHENCK, F. MIHR u. H. BANTHIEN. — DD. In sd. Anilin gef.: 7.69 und 7.83; ber. für P_4O_6: 7.62. THORPE u. TUTTON.

7. *Löslichkeit.* — Ae., C_6H_6 und CS_2 lösen das P_4O_6 ohne Veränderung auf. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82).

IV. *Chemisches Verhalten.* 1. *Verhalten gegen das Licht.* — Im zerstreuten Tageslichte wird das Oxyd langsam gelb, im direkten Sonnenlichte rasch rot unter B. von rotem P. Die Umwandlung erfolgt am schnellsten in demjenigen Teile des Spektrums, welches durch die Linien G und F begrenzt ist. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** II, 957; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82). — Reines kristallisiertes P_4O_6 läßt sich in einer mit CO_2 gefüllten zugeschmolzenen Röhre dem direkten Sonnenlichte aussetzen, ohne daß es eine Veränderung erleidet; unvollkommen kristallisiertes, geschmolzenes und wachsartiges erstarrtes P_4O_6 wird durch Abscheidung von rotem P gefärbt. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 366; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). Nach COWPER u. LEWES erklärt sich die Angabe von IRVING (*Chem. N.* **48**, (1883) 173; *J. B.* **1883**, 312), daß P_4O_6 am Lichte in roten P und P_2O_5 zerfalle, dadurch, daß sich beim Überleiten von trockner Luft über gewöhnlichen geschmolzenen P neben wenig P_4O_6 kristallisierter, am Lichte in roten übergehender P und P_2O_5 bildet.

2. *An der Luft.* — Oxydiert sich an der Luft rasch zu P_2O_5. Unter vermindertem Drucke, sowie im Dunkeln tritt dabei schwaches Leuchten ein; dabei kann man beobachten, daß nur die Dämpfe des Oxyds von der Oxydation ergriffen werden. Es bildet sich dabei kein O_3 und an feuchter Luft kein H_2O_2. Das geschmolzene Oxyd fängt an der Luft Feuer. THORPE u. TUTTON.

3. *Gegen Elemente.* — H reagiert anscheinend weder in der Kälte noch in der Wärme. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 366; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — Wird das auf 50° bis 60° erhitzte Oxyd in O gegossen, so entsteht eine Flamme von blendendem Glanze. — Beim Überleiten von O_3 über P_4O_6 bei gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem Drucke oxydiert es sich unter fortwährendem Leuchten und schmilzt nach einiger Zeit. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82). (S. auch bei Verhalten an der Luft, unter 2.) Mit trockenem O reagiert P_4O_6 bei ungefähr 10° so gut wie gar nicht. Am geeignetsten ist eine Temp. von 40°; die Oxydationsgeschwindigkeit ist proportional der Quadratwurzel des O-Druckes; der O reagiert also semimolekular, d. h. die Oxydation erfolgt durch O-Atome. R. SCHENCK, F. MIHR u. H. BANTHIEN. — N reagiert anscheinend weder in der Kälte noch bei Erwärmen. THORPE u. TUTTON. — S bildet, mit P_4O_6 im geschlossenen Rohre in einer Atm. von CO_2 und N auf 160° erhitzt, Phosphorsulfoxyd $P_4O_6S_4$. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — Se scheint sich mit P_4O_6 zu einer ähnlichen Verb. zu vereinigen; doch geschieht dies erst bei einer Temp., bei welcher P_4O_6 zum Teil zersetzt wird. THORPE u. TUTTON. — P_4O_6 verbrennt im Cl-Gase mit grünlicher Flamme. Leitet man einen nicht zu lebhaften Cl-Strom in ein mit Eis umgebenes Gefäß, welches P_4O_6 enthält, so verwandelt sich dieses nach: $P_4O_6 + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 2PO_2Cl$ in eine klare Flüssigkeit. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556). — Br wirkt heftig auf P_4O_6 ein; in der Hauptsache entstehen P_2O_5 und PBr_5 nach: $5P_4O_6 + 20Br_2 = 8PBr_5 + 6P_2O_5$; daneben entsteht etwas $POBr_3$ und PO_2Br nach: $P_4O_6 + 4Br_2 = 2POBr_3 + 2PO_2Br$. — J wirkt auch bei höherer

Temp. nur träge, und zwar nach: $5P_4O_6 + 8J_2 = 4P_2J_4 + 6P_2O_5$. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — P_4O_6 und As setzen sich bei sechsstündigem Erhitzen auf 290° in mit CO_2 gefüllten Einschmelzröhren vollständig nach: $P_4O_6 + As_4 = As_4O_6 + P_4$ um, wenn man das As im Überschusse anwendet. — Sb und P_4O_6 verhalten sich analog. KRAFFT u. NEUMANN (*Ber.* **34**, (1901) **566**; *C.-B.* **1901** I, 827).

4. *Gegen Wasser, Säuren und deren Anhydride.* — Löst sich langsam in k. W. zu H_3PO_3; h. W. bewirkt mit explosionsartiger Heftigkeit Umwandlung in das rote P_4O, roten P, H_3PO_4 und selbstentzündlichen PH_3. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82). — Auch ein ganz weißes, durch Sublimation gereinigtes, daher von rotem P freies P_4O_6 scheidet beim Übergießen mit W. einen tiefroten, flockigen Körper aus; es kann daher nicht das Anhydrid der H_3PO_3 sein. In der unter besonderen Vorschriftsmaßregeln erhaltenen gelben Lsg. des Prod. in W. (vgl. S. 83) ist ein Kolloid enthalten, in dessen Mol. der P zum O im Verhältnis 2:3 steht. REINITZER. — SO_2 wirkt anscheinend weder in der Kälte noch in der Wärme auf P_4O_6 ein. — SO_3 bildet P_2O_5 und SO_2. — H_2SO_4 bewirkt B. von H_3PO_4 und SO_2. — HCl wirkt unter B. von PCl_3 und H_3PO_3, die sich zum Teil in H_3PO_4, P und HCl umsetzen. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 366; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — P_4O_6 reagiert mit H_3PO_3 beim Erhitzen unter B. von P_4H_2. L. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 358; *C.-B.* **1891** I, 147).

5. *Gegen N-Verbindungen.* — NH_3 bildet mit P_4O_6 in C_6H_6 oder ätherischer Lsg. das Diamid der phosphorigen Säure $P(OH)(NH_2)_2$ und daneben das entspr. Diammoniumsalz $P(OH)(ONH_4)_2$. Die Zers. verläuft vielleicht nach: $P_4O_6 + 8NH_3 = 3P(OH)(NH_2)_2 + P(OH)(ONH_4)_2$. — NO reagiert anscheinend weder in der Kälte noch in der Wärme mit P_4O_6. — N_2O_5 bildet P_2O_5 neben niederen Stickoxyden. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 366).

6. *Gegen P-Verbindungen.* — PH_3 wirkt anscheinend weder in der Kälte noch in der Wärme auf P_4O_6 ein. — PCl_3 wirkt bei gewöhnlicher Temp. und beim Kp. kaum ein; bei etwa 180° bildet es PCl_5,P_2O_5 und P. — PCl_5 setzt sich mit P_4O_6 unter B. von $POCl_3$ und PCl_3 in ziemlich heftiger Rk. um. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147).

7. *Gegen verschiedene Verbindungen.* — Reagiert mit S_2Cl_2 selbst bei 230° nicht. H. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 355; *J. B.* **1885**, 345). S_2Cl_2 wirkt heftig unter B. von $POCl_3$, $PSCl_3$, SO_2 und Schwefel. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — CO, CO_2, $(CN)_2$ und C_2H_4 reagieren mit P_4O_6 anscheinend weder bei gewöhnlicher Temp. noch in der Wärme. THORPE u. TUTTON.

8. *Gegen Alkalilaugen.* — Verd. k. Lsgg. der Alkalien verhalten sich wie k. W., konz. Lsgg. oder verd. h. wirken wie h. H_2O. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82).

9. *Gegen organische Verbindungen.* — Bei Berührung mit absol. A. tritt Entzündung ein. Läßt man den A. tropfenweise auf das abgekühlte Oxyd einwirken, so bildet sich die diäthylphosphorige Säure, $P(OH)(OC_2H_5)_2$. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957); THORPE u. BARKER NORTH (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 634; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 635; *Chem.* N. **61**, (1890) 272; *C.-B.* **1890** II, 94 u. 233).

V. *Physiologisches Verhalten.* — Ist giftig, WÖHLER u. FRERICHS (*Ann.* **65**, (1848) 347); SCHULZ (*Arch. exp. Path.* **18**, 174; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 161); nicht giftig, PERSONNE (*Compt. rend.* **45**, (1857) 113; *J. B.* **1857**, 96). DYBKOWSKY (*Tübing. Unters.* **1**, 49; *J. B.* **1866**, 735). Die dem P zugeschriebenen Wirkungen auf die Glykogenbildung in der Leber, auf den Stoffwechsel und auf die Knochen ist sicher dem in Phosphorstreichholzfabriken stets vorhandenen, heftig giftig wirkenden P_4O_6 zuzuschreiben. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 958).

	Berechnet von BERZELIUS	BERZELIUS	DAVY	THOMSON	DULONG
2P	56.67	56.524	56	60	57.18
3O	43.3	43.476	44	40	42.82
P_2O_3	99.97	100.000	100	100	100.00

Von THORPE u. TUTTON ber. 56.36 % P; gef. 56.17 %, 56.41 %, 56.84 %.

C. Phosphortetroxyd. P_2O_4 bzw. P_8O_{16}.

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Werden die Dämpfe, welche bei der Verbrennung des P bei beschränktem Luftzutritte entstehen, durch Glasröhren geleitet, welche im Dampfstrome erhitzt sind, so lagern sich die Oxydationsprodd. des P in denselben frei von P ab und zeigen die Eigenschaft freiwilliger Entzündlichkeit nicht. Erhitzt man nun diese Prodd. in einer zunächst mit trocknem CO_2 gefüllten und dann noch ausgepumpten Röhre in Salzen von bekanntem F., so bemerkt man bei 290°, daß die M. sich rot färbt und daß über ihr ein Sublimat von klaren Kristallen entsteht, welche das P_2O_4 darstellen. Der gefärbte Rückstand besteht aus einem Gemenge von P_2O_5 und Suboxyd. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 833; *Ber.* **20**, (1887) Ref. 500; *J. B.* **1886**, 343). — 2. Beim Erhitzen von P_4O_6 auf die Temp. des sd. S neben gewöhnlichem P nach: $2P_4O_6 = 3P_2O_4 + P_2$. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82). C. A. WEST (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 923; *C.-B.* **1902** II, 686).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Klare, durchsichtige und stark glänzende Kristalle, vollkommen homogen, wahrscheinlich orthorhombisch. Dünne Kristalle zeigen eine sehr deutliche Polarisation. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON. — Verändert sich am Lichte nicht. C. A. WEST. — Die Kristalle sind außerordentlich zerfließlich und lösen sich in W. unter beträchtlicher Wärmeentw. — Die Lsg. verhält sich wie die von H_3PO_3 und H_3PO_4 nach: $P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3$, THORPE u. TUTTON, wie die von HPO_3 und H_3PO_3, so daß wahrscheinlich Rk. nach: $P_2O_4 + 2H_2O = HPO_3 + H_3PO_3$ stattfindet. WEST. — Die Kristalle schmelzen bei 100° noch nicht; die Kanten bleiben dabei noch vollkommen scharf; sie verflüchtigen sich über 180° und kondensieren sich wieder in den nicht erhitzten Teilen der Röhre, ohne ihre Form zu verändern. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON. C. A. WEST. — $D.^{22.6}{}_4$: 2.537. C. A. WEST.

Da kein geeignetes Lösungsmittel für P_2O_4 existiert, können die Gefrier- und Siedepunktsmethoden zur Best. der Molekulargröße nicht angewandt werden. Bei Rotglut unter atmosphärischem Drucke verflüchtigt sich die Verb. nicht schnell genug, um die Best. der DD. zu erlauben, aber vier übereinstimmende Experimente bei ca. 1400° lehrten, daß die Molekular-

größe der Formel P_8O_{16} entspricht; gef. im Mittel 458.6. C. A. West (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 138; *C.-B.* **1902** II, 184; *J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 923; *C.-B.* **1902** II, 686).

c) *Chemisches Verhalten.* — Die wss. Lsg. reagiert mit $AgNO_3$ unter B. eines weißen, sich nicht schwärzenden Nd., reduziert $HgCl_2$ zu Hg_2Cl_2, vermag aber $KMnO_4$-Lsg. nur sehr langsam zu entfärben. T. E. Thorpe u. A. E. Tutton. — $BaCl_2$ oder $Ba(OH)_2$ gibt einen weißen, in HCl ll., in CH_3COOH wl. Nd.; $CaCl_2$ liefert nur bei Ggw. von NH_3 einen weißen Nd.; Magnesiamixtur erzeugt eine weiße, nicht kristallinische Fällung. C. A. West.

d) *Konstitution.* — Sie entspricht der Formel P_2O_4; es ist das gemischte Anhydrid der H_3PO_3 und H_3PO_4; es kann nicht als Anhydrid der $H_4P_2O_6$ angesehen werden, da diese letztere auf die Chloride von Hg, Au oder Pt keine reduzierenden Wirkungen ausübt und ein wl. Na-Salz bildet, während die Lsg. des P_2O_4 nach dem Sättigen mit NaOH zu einem Syrup eintrocknet, welcher erst nach längerer Zeit kristallisiert. Daß es nicht lediglich eine Verb. von P_4O_6 mit P_2O_5 ist, geht aus der unveränderlichen und gleichzeitigen B. des Suboxydes hervor. Wahrscheinlich ist P_2O_4 identisch mit dem sublimierten P_2O_5. T. E. Thorpe u. A. E. Tutton.

	Berechnet von Thorpe u. Tutton für P_2O_4	Thorpe u. Tutton Gefunden Nach 1) erhalten.		West Gefunden Nach 2) erhalten.			
P	49.20	49.09	49.46	49.4	49.1	49.6	48.9

D. Phosphorpentoxyd. P_2O_5 bzw. P_4O_{10}.

H. Davy. *Schw.* **1**, (1811) 481; *Gilb.* **35**, (1810) 288. — *Schw.* **1**, (1811) 484; *Gilb.* **36**, (1810) 184. — *Phil. Trans.* **1812**, 405; *Schw.* **7**, (1813) 494; *Gilb.* **46**, (1814) 273. — *Phil. Trans.* **1818**, 316; *Ann. Phil.* **13**, (1819) 210; *Schw.* **30**, (1820) 294; *N. Tr.* [3] **2**, 405.
Schrötter. *Ber. Wien. Akad.* **1**, (1848) 130; *Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 406; *Ann.* **68**, (1848) 247; *J. B.* **1847/48**, 336. — *Ber. Wien. Akad.* **2**, (1849); *Pogg.* **81**, (1850) 299; *J. prakt. Chem.* **51**, (1850) 155; *Pharm. C.-B.* **1851**, 193; *J. B.* **1850**, 261.
J. Davy. *Ann. Chim. Phys.* **10**, (1819) 218.

Wasserfreie Phosphorsäure. Phosphorsäureanhydrid.

I. *Bildung.* a) Aus Phosphor. — α) P_2O_5 entsteht, sobald Luft oder O-Gas in hinreichender Menge vorhanden sind, bei der raschen Verbrennung des P. Diese erfolgt bei ungefähr 60°, und zwar in der Luft mit gelbem, im O-Gase mit blendend weißem Lichte und unter heftiger Wärmeentw. Das Prod. ist P_2O_5, das sich teils als ein weißer, im Dunkeln leuchtender Nebel erhebt und in Flocken ablagert, teils verglast, mit rotem P gemengt, zurückbleibt; häufig bildet sich gleichzeitig H_3PO_3. H. Davy. — Beim Überleiten von trockner Luft über gewöhnlichen geschmolzenen P bildet sich P_2O_5 neben wenig P_4O_6 und kristallisiertem P, der am Lichte in die rote Modifikation übergeht. Cowper u. Lewes (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 10; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 65).

Unter folgenden Umständen verbrennt P schnell bei gewöhnlicher Temp.: 1. Wenn er in größeren Mengen der Luft ausgesetzt wird, wobei zuerst die langsame Verbrennung eine geringe Erhöhung der Temp. bewirkt, welche die langsame Verbrennung und damit die Temp. steigert u. s. f., bis der P die zur raschen Verbrennung nötige Temp. erreicht hat.

— Nach Hünfeld (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 233) entzündet sich ein P-Stück, in zartes, weiches Filtrierpapier (welches vielleicht die Abkühlung verhindert) locker eingewickelt oder mit der frischen Schnittfläche darauf gelegt, bei 20° in einigen Minuten, nachdem vorher die Ecken geschmolzen sind. — 2. Je feiner verteilt P für sich oder mit pulverförmigen Stoffen gemengt ist, desto schneller entzündet er sich infolge größerer Berührungsfläche. — Fein granulierter gewöhnlicher P entflammt nach dem Trocknen schnell an der Luft. — Mit einer Lsg. von P in CS_2 getränktes Papier entzündet sich, sobald der CS_2 verdunstet ist, weil der P in feinster Verteilung auf dem Papier zurückbleibt. — Hierauf beruhen mehrere der früher mitunter gebräuchlichen Phosphorfeuerzeuge. — 3. Je verdünnter die Luft ist, desto lebhafter wird die schnelle Verbrennung des P und desto leichter geht sie in die schnelle Verbrennung über, besonders, wenn der P mit lockeren Körpern umgeben ist, welche seine Abkühlung verhindern. — Wird P mit Baumwolle, Harz- oder S-Pulver bedeckt und die Luft durch die Luftpumpe rasch verdünnt, so entzündet er sich bei gewöhnlicher Temp. Van Marum (*Gren. N. J.* **3**, 96). Van Bemmelen (*A. Gehl.* **2**, 252; *N. Gehl.* **1**, 144; *Gilb.* **59**, (1818) 268). Meylink (*Repert.* **46**, 489). — Nach Bache (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **18**, (1830) 372; *Pogg.* **23**, (1831) 151; *Schw.* **63**, (1831) 487) bedarf es keiner Umgebung mit verschiedenen Pulvern, um die Entflammung des P durch Luftverdünnung zu bewirken, doch begünstigen sie dieselbe, und zwar nicht nur das Pulver von S oder Harz, sondern auch das von Kohle, H_3BO_3, KOH, MgO, $CaCl_2$, KNO_3, Flußspat, SiO_2, As, Sb, MnO_2 usw. Tierische Kohle und Lampenschwarz wirken so kräftig (Abkühlung verhindernd), daß sich der damit bei 15.5° bestreute P an der Luft ebenfalls entzündet.

Umgekehrt hemmt ein verstärkter äußerer Druck die Entzündung. — Erhitzt man P in einer verschlossenen Retorte bis zum Entflammen, so bewirkt der durch die Hitze vermehrte Luftdruck, daß die Flamme erlischt; beim Öffnen der Retorte erscheint sie wieder. J. Davy.

β) Auch im Dampfe von SO_3, Cl_2O, Cl_2O_4, N_2O, NO, NO_2, N_2O_3 verbrennt der gewöhnliche P lebhaft zu P_2O_5. H. Davy (*Chemical and philosophical researches chiefly concerning nitrous acide.* London **1800**). Dalton (*Ann. Phil.* **9**, (1817) 186).

γ) Gewöhnlicher P verbrennt in geschmolzenem $(NH_4)NO_3$ unter glänzender Lichterscheinung und B. von P_2O_5. Marchand (*J. prakt. Chem.* **13**, (1837) 442).

b) Durch Verbrennen von P_4O_6 an der Luft.

c) Beim Erhitzen von Knochenasche mit etwas Kohle, deren Menge zur Reduktion des CaO genügt, im trocknen Cl-Strome. Cari-Mantrand (*Compt. rend.* **38**, (1854) 864; *Instit.* **1854**, 176; *Arch. phys. nat.* **26**, (1854) 178; *J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 238; *Dingl.* **132**, (1854) 373; *J. B.* **1854**, 301).

d) Erhitzt man P_4O sehr stark in einem indifferenten Gasstrome, so destilliert P und P_2O_5 bleibt nach: $5P_4O = 18P + P_2O_5$ zurück. Michaelis u. Pitsch (*Ann.* **310**, (1900) 60; *C.-B.* **1900** I, 164).

e) Neben $P_2O_3Cl_4$, $POCl_3$, NOCl, N und wenig NO bei der Einw. von N_2O_3 auf stark abgekühltes PCl_3 und neben $POBr_3$ bei der Einw. von N_2O_3 auf stark abgekühltes PBr_3. Geuther u. Michaelis (*Ber.* **4**, (1871) 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, (1871) 108; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, (1871) 233; *J. B.* **1871**, 250).

f) Neben $POCl_3$ beim Destillieren von $P_2O_3Cl_4$. A. Geuther u. A. Michaelis. Die Zers. findet nach: $P_2O_3Cl_4 = POCl_3 + PO_2Cl$ und: $3PO_2Cl = POCl_3 + P_2O_5$ statt. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1099; *C.-B.* **1897** II, 14).

g) Bei der Einw. von $POCl_3$ auf $KClO_3$ nach: $2POCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + KCl + 3Cl_2$. G. Oddo (*Atti dei Linc.* [5] **10**, (1901) I, 452; *C.-B.* **1901** II, 159).

h) Neben P_2O bildet sich P_2O_5 beim Erhitzen einer konz. Lsg. von H_3PO_3 mit überschüssigem PCl_3. A. Besson (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1032; *C.-B.* **1898** I, 176; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 582; *C.-B.* **1900** II, 364; *Compt. rend.* **132**, (1901) 1556; *C.-B.* **1901** II, 263).

II. *Darstellung.* — Durch rasches Verbrennen von P in trockener Luft oder in trockenem O. — a) Man entzündet P in einer Porzellantasse (oder in einem Porzellantiegel), welche auf einer Schüssel oder Glasplatte steht, und stülpt eine Glasglocke darüber; die Flocken des gebildeten P_2O_5 bedecken die Wandungen der Glocke und den Boden der Schüssel. Berzelius.

(*Lehrb.* 2, 59). — Sollen größere Mengen von P_2O_5 dargestellt werden, so wendet man Apparate an, welche Ersatz des P und der verbrauchten Luft oder des O gestatten, und zwar entweder: 1. Einen Glaskolben mit drei Mündungen, welcher durch die eine horizontale Mündung mit einer weiten, mit $CaCl_2$ gefüllten, am anderen Ende der Luft ausgesetzten Röhre in Verb. steht; aus der anderen horizontalen Mündung des Kolbens geht ein gebogenes Glasrohr in den Tubulus einer WOULF'schen Flasche; vom anderen Tubulus derselben steigt ein Blechrohr in die Höhe, welches, mit einem weiteren, durchlöcherten Blechrohr umgeben, mit glühenden Kohlen, die man in das weitere Rohr legt, erhitzt werden kann. Dieses bewirkt einen fortwährenden Luftzug durch die $CaCl_2$-Röhre in den Ballon, und von da durch die WOULF'sche Flasche in das Blechrohr. Die dritte aufrecht gehende Mündung des Kolbens endlich hält ein Porzellanrohr, an dessen unterem Teile eine Schale hängt, in welcher der P, den man von Zeit zu Zeit durch das (mit einem Stöpsel zu verschließende) obere Ende der Porzellanröhre in die Schale wirft, verbrannt wird. Ist genug P verbrannt, so nimmt man die drei Röhren aus den drei Mündungen der Kugel, verschließt diese, schüttelt das Prod. los und bringt es schnell in ein trockenes, gut verschlossenes Glas. DELALANDE (*Ann. Chim. Phys.* [3] 1, (1841) 117; *J. prakt. Chem.* 23, (1841) 300). — 2. Eine große tubulierte Glasglocke, durch deren Tubulus man trockenes O-Gas leitet und auf deren Boden sich der P in einem Porzellantiegel befindet. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* 16, (1839) 373). — 3. Einen Schwefelsäureballon, welcher durch einen mehrfach durchbohrten Kork verschlossen ist, und in den man einen Porzellantiegel mit P hängt, andererseits mit dem Blasebalg Luft einbläst. MOHR. — 4. Eine von einem Gestell getragene Trommel aus verzinntem Eisenblech, welche auf einem etwas weiteren Blechtrichter steht, der in ein Glasgefäß eingesetzt ist und deren Deckel mit einem innen geknickten Schornstein versehen ist. Die Seite der Trommel trägt eine Tubulatur, durch welche ein kupferner Löffel in die Trommel hineinragt. Man erhitzt den kupfernen Löffel, bringt durch die Tubulatur mittels einer Zange wohlgetrocknete Phosphorstücke hinein und regelt während der Verbrennung den Luftzug, indem man den Schornstein mittels eines durchbohrten Korks mehr oder weniger schließt, oder durch Senken des Trichters die Luft in der Trommel erneuert. Bei trockner Luft ist das entstehende P_2O_5 pulverförmig und läßt sich leicht durch Klopfen an die Trommel in das untergestellte Glasgefäß bringen. GRABOWSKI (*Ber. Wien. Akad.* 52, (1865) 170; *Ann.* 136, (1865) *J. B.* 1865, 135). — Zur Darst. von P_2O_5 eignet sich besonders der rote Phosphor. SCHRÖTTER.
Man schmilzt gewöhnlichen P und verbrennt ihn an einem Dochte, ähnlich wie in einer alten Öllampe unter Zutritt von Luft oder O; man kühlt den Docht mit w. W., hält jedoch seine Temp. so hoch, daß der P im Brenner geschmolzen bleibt. TH. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 110174 (1899); *C.-B.* **1900** II, 228).

III. *Reinigung.* — Käufliches P_2O_5 enthält fast immer P_4O_6. THORPE u. TUTTON (*Chem. N.* **61**, (1890) 212; *C.-B.* **1890** I, 957; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 557; *C.-B.* **1890** II, 82). — Es enthält fast immer P, von dem es durch Dest. in einem Strom von reinem O-Gas über Pt-Asbest befreit werden kann. THRELFALL (*Phil. Mag.* [5] **35**, (1893) 1; *C.-B.* **1893** I, 293). — Jedes P_2O_5 des Handels enthält niedere Oxyde des P. Dies geht daraus hervor, daß es eine $10^0/_0$ige $AgNO_3$-Lsg. leicht reduziert, daß es auch $HgCl_2$-Lsg. beim Kochen reduziert, und daß beim Eindampfen einer wss. Lsg. des P_2O_5 und mäßigem Erwärmen der Geruch nach PH_3 deutlich auftritt, und die geglühte Substanz zuweilen ähnlich, aber schwächer, wie geglühtes P_2O_4 aufleuchtet. — Zur Darst. von reinem P_2O_5 leitet man die Dämpfe des Handelsprod. in einem O-Strom über erhitzten Pt-Schwamm. Bei Verwendung von Pt-Asbest wird der Asbest durch das P_2O_5 angegriffen und das Pt zum Teil in die schmelzende, dabei entstehende Verb. eingeschlossen und unwirksam gemacht. — Man läßt das P_2O_5 aus einem in die Verbrennungsröhre, die auf einem Verbrenungsofen erhitzt wird, eingeschobenen Schiffchen sublimieren, weil bei direkter Erhitzung des erhitzten P_2O_5 mit dem Glase dieses angegriffen würde. SHENSTONE u. BECK (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 475; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 484; *C.-B.* **1893** I, 1005).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Allgemeines*; *Farbe.* — Ohne Geruch, schmeckt stark und angenehm sauer; ätzt nicht; rötet Lackmus stark. — Das bei der Verbrennung von P sublimierende P_2O_5 bildet schneeweiße

Flocken, das am Verbrennungsorte zurückgebliebene stellt eine weiße glasige M. dar. H. DAVY. — Es gibt drei Modifikationen des P_2O_5, eine kristallisierte, eine amorphe pulverförmige und eine glasige, von denen die beiden letzteren der ersteren polymer sind. Verbrennt man P in einem Glasrohre mittels tockener Luft, so erhält man an den kalten Stellen des Glases kristallisiertes P_2O_5, an den heißeren das pulvrige und an den bis zum Glühen erhitzten Stellen das glasige P_2O_5. Das gewöhnliche P_2O_5 ist ein Ge menge der kristallinischen und pulvrigen Modifikation. Man erhält das kristallisierte P_2O_5 rein durch Dest. der Verbrennungsprodd. des P. Die Kristalle sind durchsichtig, farblos, stark lichtbrechend, klinorhombisch, entweder isoliert oder zu Schneeflocken gruppiert oder zu Krusten zusammengeballt. Das pulvrige P_2O_5 erhält man am besten durch Erhitzen des kristallisierten im S-Dampfbade. Das glasige P_2O_5 entsteht durch Erhitzen der beiden anderen Modifikationen bis zur beginnenden Rotglut; es bildet ein durchsichtiges Glas, welches beim Erkalten nach allen Richtungen hin mit Geräusch und unter Lichterscheinung berstet und das Glas, an welchem es sehr fest haftet, zum Zerspringen bringt. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY (*Compt. rend.* **99**, (1884) 33; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 404; *J. B.* **1884**, 358). — Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das sublimierte Prod. mit P_2O_4 identisch ist. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **49**, (1886) 833: *J. B.* **1886**, 345).

b) *Verhalten am Licht.* — Käufliches P_2O_5 färbt sich am Lichte oft langsam gelb, im direkten Sonnenlichte rasch rot. THORPE u. TUTTON. Diese Ausscheidung von rotem P erklärt sich durch das Verhalten des als Verunreinigung beigemengten P_4O_6. THORPE u. TUTTON. — Stark belichtetes P_2O_5 zeigt ein intensives, grünes Phosphoreszenzlicht, das als ein mehr weißlich werdendes langsam abklingt. Die Verunreinigungen des Handelsprod. sind nicht die Ursache des Leuchtens, veranlassen aber ein neben ersterer Lichterscheinung auftretendes Oxydationslicht, denn bei vollkommen chemisch reinem P_2O_5 bleibt nur das Oxydationslicht aus und das Phosphoreszenzlicht erfährt keine Abnahme; hieraus folgt zugleich, daß die B. einer festen Lsg. in diesem Falle nicht die Ursache der Phosphoreszenz ist. Auch im Vakuum leuchtet das P_2O_5 nach und in gleicher Weise in den verschiedensten trocknen Gasen, wie N, Leuchtgas, CO_2, CO, H und He. Durchweg sind die erregenden Lichtstrahlen stärker brechbar als die induzierten, und durch Erniedrigung der Temp. verstärkt sich die Phosphoreszenzfähigkeit des P_2O_5 bedeutend, um bei -180^0 ein glänzendes Phänomen zu liefern. EBERT u. HOFFMANN (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 80; *C.-B.* **1900** II, 364).

c) *Verhalten beim Erhitzen.* — Schmilzt bei Rotglut und verflüchtigt sich nach DAVY (*Ann. Chim. Phys.* **10**, (1819) 218) noch unter der Weißglut. — Läßt sich in einem Reagensrohre über einer einfachen Spirituslampe sublimieren. LAUTEMANN (*Ann.* **113**, (1860) 240; *C.-B.* **1860**, 400; *J. B.* **1860**, 70). Sublimiert schon entschieden bei 50^0, wenn die Röhre zum Teil mit einer Kältemischung umgeben ist, in schönen, wasserhellen Kristallen. A. SCHULLER (*Wied. Ann.* [2] **18**, (1883) 317; *J. B.* **1883**, 133). — Wenn käufliches P_2O_5 für sich in einem beliebigen Gase, oder im Vakuum oder in einer Atm. von O erhitzt wird, bildet sich P_4O; reines sublimiertes P_2O_5 erleidet diese Veränderung beim Erhitzen auf 250^0 nicht, sondern sublimiert leicht weiter. Bei 150^0 war selbst bei mehrstündigem Erhitzen eine Veränderung des käuflichen P_2O_5 nicht wahrzunehmen, nur Spuren sublimierten in die kälteren Partien des Rohres; erst von 210^0 ab, besser bei 250^0, bei welcher Temp. die Sublimation lebhaft vor sich geht, bilden sich beim Erhitzen rote Stellen in der etwas zusammenbackenden M.; diese nehmen an Umfang zu und erweisen sich in ihren Rkk. als identisch mit P_4O. Bei noch höherer Temp., bis 270^0, bilden sich größere Mengen P_4O, wogegen, wie schon HAUTEFEUILLE u. PERREY fanden, die Sublimation des P_2O_5 fast ganz nachläßt; erst bei Rotglut wird die Dest. wieder lebhaft. Erwärmt man 1 g P_2O_5 im Röhrchen mittels eines Bunsenbrenners gelinde etwa 5 Min. lang, so bilden sich bald braune Stellen im Pulver, die, falls die Temp. richtig gewählt ist, an Zahl und Umfang zunehmen; wird nun stärker erhitzt, so daß das übrige P_2O_5 zusammenzuschmelzen beginnt, so

sieht man Gasblasen von den braunen Stellen sich erheben, die beim Zerplatzen mit grünlicher Flamme unter B. eines weißen Rauches verbrennen. H. BILTZ (*Ber.* **27**, (1894) 1257; *C.-B.* **1894** II, 16). — Das kristallinische P_2O_5 verflüchtigt sich schnell, wenn es in einem Gasstrom auf 250° erhitzt wird, dagegen sehr langsam bei wenig höherer Temp.; das glasige P_2O_5 sublimiert bei Rotglut und liefert dabei die kristallinische Modifikation. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY.

Tupft man mit der unbestrichenen Seite eines Streifens Thermopapier auf lockeres P_2O_5 und drückt man es ein wenig breit, so haftet es fest, und der emporgehobene Streifen wird beim Behauchen genau dort rötlich, wo das P_2O_5 auf der Rückseite haftet. Kühlt man die Stelle etwa mit einer Messerklinge ab, so tritt die Wärmeentw. auch dann wieder sichtbar hervor, wenn das P_2O_5 breiähnlich geworden ist. H. REBENTSORFF (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **18**, (1905) 225; *C.-B.* **1905** II, 808).

d) *Thermisches.* 1. *Bildungswärme.* — $2P + 5O = P_2O_5$ (fest) ..... + 369.9 Kal.; $2P + 5O = P_2O_5$ (gelöst) .... + 405.5 Kal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, **2**, 226). — $P + {}^1/_2O_5 = {}^1/_2P_2O_5$ (wasserfrei) .... + 181.900 Kal. THOMSEN. S. auch BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; *J. B.* **1878**, 107). — P_2 (weiß) + $5O = P_2O_5$ + 369.4 Kal.; P_2 (rot) + $5O = P_2O_5$ + 362.0 Kal.; P_2 (metallisch) + $5O = P_2O_5$ + 360.0 Kal. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 550 u. 677; *C.-B.* **1903** I, 808 u. 949). — S. auch ANDREWS (*Phil. Mag.* [3] **32**, (1848) 321; ABRIA (*Compt. rend.* **22**, (1846) 372 und FAVRE u. SILBERMANN (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 412; *Ann.* **88**, (1853) 170; *J. B.* **1853**, 24). — Unter der Annahme von vierwertigem P, dessen Wärmewert bei der geringen Differenz zwischen den Zahlen für drei- und fünfwertigen diesen gleich gesetzt werden kann, und einem Wärmewert von — 71.228 für eine O-Valenz berechnet sich für P_2O_5 eine Bildungswärme von 327.405 Kal. Gef. 369.900 Kal. J. CLARK THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, (1907) 145; *C.-B.* **1907** I, 1306).

2. *Lösungswärme.* — α) Der kristallinischen Modifikation: 44.58 Kal., β) der amorphen pulvrigen Modifikation: 41.32 Kal. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY. — Für das beim Verbrennen von P erhaltene + 34.37 Kal.; für kristallisiertes 40.79 Kal.; für amorphes 33.81 Kal. und für glasiges P_2O_5 29.09 Kal. H. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, (1903) 550).

3. *Umwandlungswärme.* — Der Übergang der kristallinischen in die amorphe Modifikation erfolgt unter Entw. von 3.26 Kal. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY.

4. *Dampfspannung.* — Die kristallinische Modifikation erreicht bei 250° eine Spannung von 760 mm; bei wenig höherer Temp. polymerisieren sich die Kristalle und ihre Tension sinkt bis auf wenige Millimeter herab. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY.

e) *Elektrisches Verhalten.* — Die Nähe von w. P_2O_5 übt im Vakuum eine entladende Wirkung auf einen 600° bis 700° heißen, positiv (+ 80 Volt) geladenen Pt-Draht aus, und zwar um so mehr, je heißer es ist; hierbei wird der Draht selbst chemisch angegriffen. Wird ein k. Pt-Draht den Dämpfen von P_2O_5 ausgesetzt, so erhält er die entladende Fähigkeit, verliert sie aber mit der Zeit wieder. Ganz reines P_2O_5 gibt diesen Effekt nicht. O. W. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] **9**, (1905) 407; *C.-B.* **1905** I, 1308).

f) *Dampfdichte.* — Bei heller Rotglut nach der Methode von VICTOR MEYER bestimmt: DD. 336 im Mittel. (Ber. für P_4O_{10}: 284) TILDEN u. BARNELL (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 154; *Ber.* **29**, (1896), Ref. 268; *Chem.* N. **73**, (1896) 103; *C.-B.* **1896** I, 793). — Gef. bei ca. 1400°: 300.4 (ber. für P_4O_{10}: 284). C. A. WEST (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 138; *C.-B.* **1902** II, 184; *J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 923; *C.-B.* **1902** II, 686).

g) *Molekularrefraktion.* — Für die aus den Salzen abgeleitete: n = 27.07 und n^2 = 17.66; aus $H_2P_2O_6$: n = 30.24, n^2 = 17.77; aus $H_4P_2O_7$: n = 34.59, n^2 = 19.50; aus H_3PO_4: n = 29.90, n^2 = 17.37. ZECCHINI (*Atti dei Linc.* [5] **2**, (1893) I, 31; *C.-B.* **1893** I, 597; *Gazz. chim. ital.* **23**, (1893) I, 97 u. 109; *C.-B.* **1903** I, 716).

h) *Spektrum.* — P_2O_5 gibt im Knallgebläse ein kontinuierliches Spektrum mit einer eigentümlichen Linie, die auch im Spektrum des As vorkommt. W. N. HARTLEY (*Chem. N.* **67**, (1893) 279; *C.-B.* **1893** II, 249).

V. *Chemisches Verhalten.* a) *Gegen Elemente.* — Reagiert in der Kälte mit Fl nicht; bei dunkler Rotglut bildet sich eine fahle Flamme, und es

entweichen PFl_5 und $POFl_3$. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900), S. 134). — P_2O_5 wird durch amorphes B bei 800° unter Freiwerden von P reduziert. HENRI MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 296). — Wird durch Kohle in der Glühhitze unter Entw. von CO zersetzt. H. DAVY. — Setzt sich mit K und Na unter Feuererscheinung, Zn, Fe und einigen anderen Metallen in der Glühhitze in das entsprechende Metallphosphid und Metalloxyd oder in Phosphat um.

b) *Gegen Wasser, Säuren und deren Anhydride.* — Das kristallisierte P_2O_5 löst sich in W. augenblicklich klar auf; das pulvrige gibt mit W. durchsichtige, gallertartige Klümpchen, die sich erst nach längerer Zeit lösen; das glasige P_2O_5 löst sich in W. nur sehr langsam auf. P. HAUTEFEUILLE u. A. PERREY. — Während weder beim langsamen Zerfließen und ebensowenig beim Eintragen von P_2O_5 in viel W. keine Spur von P_4O oder rotem P entsteht, tritt ein deutlicher P-Geruch auf, wenn man wenig W. zu P_2O_5 zutropfen läßt; die Temp. ist in diesem Falle so hoch, daß die Umsetzung vor sich geht. Absol. reines P_2O_5 zeigt diese Rkk. nicht Beim Überleiten von W.-Dampf über P_2O_5 erfolgt energische Rk. unter B. von P_4O. Dabei tritt häufig eine derartige Erhöhung der Temp. und Erhitzung ein, daß das Glasrohr zerspringt. Aus 10 g P_2O_5 wurden 6 mg P_4O erhalten. Dabei zersetzt das h. W. sogleich einen Teil des P_4O unmittelbar nach der B. zu PH_3. H. BILTZ. Alle drei Varietäten des P_2O_5 enthalten beim Lösen in W. fast ausschließlich HPO_3. H. GIRAN.

P_2O_5 reagiert mit HNO_3 sehr heftig unter B. von N_2O_5. R. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 454; *J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 342; *Pogg.* **147**, (1872) 113; *J. B.* **1872**, 194). Eine heftige Rk. tritt nur dann ein, wenn die HNO_3 noch erhebliche Mengen von W. enthält. J. GIERSBACH u. A. KESSLER (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 676; *J. B.* **1888**, 18).

P_2O_5 verbindet sich mit SO_3 zu der Verb. $P_2O_5,3SO_3$. R. WEBER (*Ber.* **19**, (1886) 3185; *J. B.* **1886**, 337; *Ber.* **20**, (1887) 86; *J. B.* **1887**, 395).

Vereinigt sich mit völlig wasserfreier HFl heftig. GORE (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, (1869) 368; *Proc. Roy. Soc.* **17**, (1869) 256; *Chem. N.* **19**, (1869) 74; *J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 437; **108**, (1869) 220; *Ann.* **151**, (1869) 128; *Ber.* **2**, (1869) 62; *J. B.* **1869**, 225). — Bei der Einw. von wasserfreier HFl bei einer unter +19.5° liegenden Temp. bildet sich $POFl_3$. Aus dieser interessanten Rk. folgt, daß man niemals P_2O_5 zum Trocknen von HFl verwenden darf. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900), S. 185; *Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 458; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 1050).

Läßt man in einem Eudiometer P_2O_5 in Berührung mit trocknem HCl-Gas, so findet eine, im Anfange sehr langsame Absorption statt; das absorbierte Gas wird in der Barometerleere nicht wieder abgegeben. Wenn man in einem passenden Apparate P_2O_5 mit trocknem HCl-Gas sich sättigen läßt, wird es fl.; beim Erhitzen destilliert $POCl_3$ ab und als Rückstand verbleibt HPO_3. In ähnlicher Weise verläuft die Rk. mit HBr-Gas. HJ-Gas wird von P_2O_5 nicht absorbiert. BAILEY u. FOWLER (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 755; *Ber.* **21**, (1888) Ref. 883; *J. B.* **1888**, 468).

c) *Gegen Halogenverbindungen.* — Reagiert mit S_2Cl_2 selbst bei 230° nicht. H. PRINZ (*Ann.* **223**, (1884) 355; *J. B.* **1884**, 345). — Verwandelt sich beim Erhitzen mit PCl_5 in $POCl_3$. H. DAVY. — Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von P_2O_5 und $POCl_3$ im geschlossenen Rohre auf 200° bildet sich nach 36 Stunden eine sehr dickfl., durchsichtige M., voraussichtlich nach: $P_2O_5 + POCl_3 = 3PO_2Cl$. G. GUSTAVSON (*Ber.* **4**, (1871) 853; *J. B.* **1871**, 252). Beim Erhitzen von P_2O_5 mit $POCl_3$ im geschlossenen Rohre auf 200° bildet sich ein Prod., aus welchem zuerst der Überschuß von $POCl_3$ abdestilliert;

es hinterbleibt ein Rückstand von der empirischen Zus. P_2O_5,$POCl_3$, der aber nicht einheitlich ist, da er durch CS_2 in einen darin l. Teil ($P_2O_3Cl_4$) und einen unl. Teil ($P_7O_{13}Cl_5$) gespalten wird. Huntley (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 202; *C.-B.* **1891** I, 859; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 261). — Beim Erhitzen von P_2O_5 mit BCl_3 im geschlossenen Rohre bildet sich die Verb. $POCl_3$, BCl_3 nach: $P_2O_5 + 2BCl_3 = PBOCl_6 + PBO_4$. Gustavson (*Z. Chem.* **1871**, 417; *J. B.* **1871**, 250). — Beim Erhitzen von 1 Mol. P_2O_5 mit 2 bis 3 Mol. CCl_4 auf 200° bis 210° während 48 Stunden bildet sich $COCl_2$ nach: $P_2O_5 + 2CCl_4 = COCl_2 + CO_2 + 2POCl_3$. Bei Verminderung der CCl_4-Menge bildet sich immer weniger $COCl_2$, bis zuletzt nur Spuren davon erhalten werden; dann erfolgt die Umsetzung nach: $2P_2O_5 + 3CCl_4 = 4POCl_3 + 3CO_2$. Nach dem Abdestillieren des $POCl_3$ hinterbleibt das Prod. der Einw. von $POCl_3$ auf P_2O_5 als dicke durchsichtige Masse. G. Gustavson (*Z. Chem.* **1871**, 165; *Ber.* **5**, (1872) 30; *J. B.* **1872**, 216).

d) *Gegen* NH_3. — Wird durch Einw. von NH_3 in Amidophosphorsäure, durch Lösen in wss. NH_3 in Diamidophosphorsäure umgewandelt. H. Schiff (*Ann.* **101**, (1857) 299; **103**, (1857) 168; *J. B.* **1857**, 98 u. 102; *Z. Chem.* [2] **5**, (1869) 609; *J. B.* **1869**, 237). — NH_3 reagiert bei 0° unter B. von Imidodiphosphorsäure. A. Mente (*Ann.* **248**, (1888) 261). — Käufliches P_2O_5 gibt mit NH_3-Gas unter lebhafter Rk. und starker Erwärmung eine rotbraune M., die sich beim Übergießen mit W. nach einiger Zeit bis auf eine sich in roten Flocken abscheidende, wie roter P aussehende, aber aus P_4O bestehende M. auflöst, wobei ein Geruch nach P in ganz hervorragendem Maße auftritt. Die Rk. verläuft nach: $P_2O_5 + 2NH_3 = P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2$ unter B. von Phosphaminsäure. Reines im O-Strom über Pt-Schwamm sublimiertes P_2O_5 zeigt diese Rk. nicht. H. Biltz.

e) *Gegen Salze.* — Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von P_2O_5 und Kryolith wird $POFl_3$ gebildet. Thorpe u. Hambly (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 759; *Proc. Chem. Soc.* **5**, (1889) 132; *Chem. N.* **60**, (1889) 254; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 277; *C.-B.* **1890** I, 85). — Wird durch Erhitzen mit NaCl in $POCl_3$ verwandelt. Kolbe u. Lautemann (*Ann.* **113**, (1860) 240; *C.-B.* **1860**, 400; *J. B.* **1860**, 70). — Schmelzendes P_2O_5 reagiert mit Jodiden unter stürmischer Entw. von J und Flammenerscheinung. Schönbein (*Pogg.* **78**, (1849) 513; *Pharm. C.-B.* **1850**, 129; *J. B.* **1849**, 252). — Treibt beim Erhitzen aus Seleniten SeO_2 aus. Berzelius (*Schw.* **23**, (1818) 309; **34**, (1822) 79; *Pogg.* **7**, (1826) 242; **8**, (1826) 423).

f) *Gegen organische Verbindungen.* — P_2O_5 reagiert mit Fettsäuren unter B. von Ketonen nach: $2R.COOH = R_2CO + CO_2 + H_2O$. F. S. Kipping (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 532; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 502; *Chem. N.* **61**, (1890) 218; *C.-B.* **1890** I, 961; **1890** II, 91; *Chem. N.* **62**, (1890) 105; *C.-B.* **1890** II, 545; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 980; *C.-B.* **1891** I, 17; *Chem. N.* **67**, (1893) 117; *C.-B.* **1893** I, 721). — Verhalten gegen Dibromhydrin: Lespieau (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 5; *C.-B.* **1891** II, 295). — Verhalten gegen Stearinsäure: F. Stanley Kipping (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 458; *Chem. N.* **61**, (1890) 118; *Ber.* **23**, (1890), Ref. 502; *C. B.* **1890** I, 670). — Verhalten gegen Phenol: Maikopar (*Ber.* **6**, (1873) 564; *J. B.* **1873**, 406). — $C_6H_5NH_2$ liefert selbst beim Kp. mit käuflichem P_2O_5 kein P_4O. H. Biltz. — Läßt man P_2O_5 auf eine 40%ige Lsg. von Formaldehyd einwirken, so tritt unter starker Wärmeentw. Abscheidung von Kohle ein; bringt man dagegen P_2O_5 in eine Formaldehydlsg. hinein, so entsteht Paraformaldehyd. L. Vanino u. L. Seemann (*Pharm. C.-H.* **45**, (1904) 733; *C.-B.* **1904** II, 1205).

VI. *Verwendung.* — Als Trockenmittel. — Die durch konz. H_2SO_4 getrocknete Luft gibt an P_2O_5 noch eine geringe Menge (auf 10 l 0.001 bis 0.002 g) W. ab. Durch P_2O_5 getrocknete Luft entzieht der konz. H_2SO_4 keine wägbare Menge W. und auch dem getrockneten wasserhaltigen $CaCl_2$ nur sehr wenig (auf 7 l 0.001 bis 0.002 g). R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 407; *J. B.* **1865**, 689). — P_2O_5, konz. H_2SO_4 und KOH zeigen in der Anziehung zum W. keinen wesentlichen Unterschied; der Unterschied in der Spannung von W.-Dampf über P_2O_5 und fast trockenem $CaCl_2$ beträgt nur einen kleinen Bruchteil eines Millimeters Quecksilber. W. Müller-Erzbach (*Verh. nat. Ver. Bremen* **1881**, 215; *J. B.* **1881**, 56). — Vgl. auch W. Mathesius (*Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 345; *J. B.* **1884**, 1606); J. Walter (*J. prakt. Chem.* [2] **34**, (1886) 133; *J. B.* **1886**, 1901); G. H. Bailey u. G. J. Fowler (*J. Chem. Soc.* **53**,

(1888) 755; *J. B.* **1888**, 468). — Ein Gas, von welchem 2 Liter in einer Stunde eine mit 25 g P_2O_5 angefüllte Trockenröhre durchstreichen, enthält weniger als 1 mg W.-Dampf in 40000 Litern. E. W. MORLEY (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1171; *C.-B.* **1904** II, 1366).

Bei der Nitrierung. R. BEHREND u. H. OSTEN (*Ann.* **343**, (1906) 152; *C.-B.* **1906** I, 751).

	Berechnet von BERZELIUS.	LAVOISIER.	THOMSON.	H. DAVY.	BERZELIUS.	
2P	43.96	39.35	42.86	42.6	44.05	43.823
5O	56.04	60.65	57.14	57.4	55.95	56.177
P_2O_5	100.00	100.00	100.00	100.0	100.00	100.000

DULONG.	SCHRÖTTER.
44.48	43.86
55.52	56.32
100.00	100.18

PHOSPHOR, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Übersicht über die in diesem Abschnitte abgehandelten Verbindungen:

A. H_3PO_2, Unterphosphorige Säure.
B. H_3PO_3, Phosphorige Säure.
C. $H_4P_2O_5$, Pyrophosphorige Säure.
D. $H_4P_2O_6$ bzw. H_2PO_3, Unterphosphorsäure.
E. H_3PO_4, Orthophosphorsäure.
F. $H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure.
G. HPO_3 und Polymere, Metaphosphorsäuren
H. Nicht näher erforschte, P, O und H enthaltende Stoffe.

A. Unterphosphorige Säure. H_3PO_2.

Hypophosphorige Säure. — Ein Anhydrid der H_3PO_2 ist nicht bekannt.

DULONG. *Mém. d'Arcueil.* **3**, 421. — *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 141; *Schw.* **18**, (1816) 164.
H. ROSE. *Pogg.* **9**, (1827) 225 u. 361; **12**, (1828) 77 u. 288; **58**, (1843) 301.
WURTZ. *Ann.* **43**, (1842) 318; **58**, (1846) 49. — *Compt. rend.* **18**, (1844) 702.
RAMMELSBERG. *Monatsber. Berl. Ak.* **1872**, 409, 571; Auszug *Ber.* **5**, (1872) 492.

I. Geschichte. — DULONG entdeckte 1816 die Säure, H. ROSE ermittelte 1817 ihre wahre Zusammensetzung und untersuchte eine Reihe von Salzen, WURTZ stellte 1842 fest, daß sämtliche Salze sog. Konstitutionswasser enthalten und wies nach, daß die Säure einbasisch ist. RAMMELSBERG untersuchte besonders genau die Salze.

II. Bildung. — 1. Beim Zersetzen der Phosphide von Ba, Sr oder Ca durch H_2O. DULONG. — 2. Beim schwachen Erhitzen von P mit $Ca(OH)_2$ oder beim Kochen von P mit Kalkmilch, Barytwasser, wss. oder alkoh. KOH. H. ROSE. — Bei Verwendung von wss. KOH ist dem Hypophosphit viel, von alkoh. KOH ist wenig Phosphat beigemengt. H. ROSE. — 3. Beim Kochen einer Lsg. von BaS mit P bis zum Aufhören der Gasentw. WURTZ. — 4. Beim Einleiten von PH_3 in die wss. Lsgg. der Alkalien und Erdalkalien, besonders der ersteren. A. WINKLER (*Pogg.* **111**, (1860) 443; *J. B.* **1860**, 75). — 5. Durch langsame Zuführung von O zu P_2H_4. WURTZ. — 6. Durch Erhitzen von P mit syrupöser H_3PO_4 auf 200°. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 163; *J. B.* **1864**, 140). — 7. Bei der Einw. von PH_3 auf SO_2 bei Ggw. von W. und fein verteiltem Hg und bei 60° bis 70° nach: $PH_3 + H_2SO_3 + Hg = H_3PO_2 + H_2O + HgS$. CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **16**, (1886) 169; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 816; *J. B.* **1886**, 342). — 8. Beim Erhitzen von P_4O an feuchter Luft. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, (1900) 45; *C.-B.* **1900** I, 164). MICHAELIS u. v. AREND (*Ann.* **314**, (1901) 266; *C.-B.* **1901** I, 497).

III. Darstellung und Reinigung. 1. *Über das Baryumsalz.* — α) Man zersetzt Baryumphosphid durch W., filtriert die hierbei gebildete Auflösung des $Ba(H_2PO_2)_2$ vom ungelöst bleibenden $Ba_3(PO_4)_2$ ab, fällt aus dem Filtrat durch die ber. Menge H_2SO_4 das Ba und dampft die nochmals filtrierte Fl. bis zur Syrupdicke ab. DULONG. — β) Man zerlegt $Ba(H_2PO_2)_2$ mit genau der ber. Menge verd. H_2SO_4 in der Kälte, konz. die filtrierte verd. Säure erst bei mäßiger Wärme, dann auf dem Wasserbade solange, bis der Geruch nach PH_3 aufzutreten beginnt und stellt dann längere Zeit über H_2SO_4 hin. Hat man eine Spur H_2SO_4 zuviel hinzugefügt, d. h. so wenig, daß sie sich in sehr verd. Lsg. nicht mehr erkennen läßt, so kommt dieselbe während des Eindampfens als S zum Vorschein oder auch noch beim Stehen der eingedampften Lsg. über H_2SO_4, wobei die H_3PO_2 allmählich eine immer intensiver werdende tief indigoblaue Farbe annimmt, welche mit der Zeit unter Abscheidung von S und B. von H_2S immer heller wird und allmählich in einen ganz schwach bräunlichen Ton übergeht. A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] 8, (1874) 366; *Jenaische Z. Med. Naturw.* 7, (1874) 380; *J. B.* **1873**, 228). — γ) 285 g (1 Mol.) reines $Ba(H_2PO_2)_2,H_2O$ werden in etwa 5 Litern W. gelöst und mit 98 g (1 Mol.) H_2SO_4, welche vorher mit ihrem drei- bis vierfachen Gew. W. verdünnt wird, zersetzt. Von gewöhnlicher konz. H_2SO_4 wird man ungefähr 101.5 g brauchen. Man schüttelt die Fl. gut und läßt sie alsdann bis zum nächsten Tage stehen, damit sich das $BaSO_4$ gut absetzen kann, denn eine Filtration ist sehr mühsam. Man zieht alsdann mittels eines Hebers die Fl. ab und dekantiert den Nd. Die erhaltene Lsg. von H_3PO_2, welche kaum noch eine Spur Ba enthält, wenn man die richtigen Quantitäten abgewogen hat, wird nun rasch anfangs in Porzellanschalen kochend eingedampft. Wenn die Fl. bis auf etwa $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Vol. abgedampft ist, wird die fernere Konz. in einer Pt-Schale ausgeführt, indem man ein Thermometer in die Fl. taucht, um die Temp. kontrollieren zu können. Da der Hg-Behälter des Thermometers ganz von der Fl. bedeckt sein muß, ohne den Boden des Gefäßes zu berühren, ist es nicht zweckmäßig, mit geringeren als den angegebenen Quantitäten zu arbeiten, da sonst die konz. Säure ein zu kleines Vol. einnimmt. Die Erwärmung der Pt-Schale erfolgt durch eine mit Drahtnetz gedeckte Gasflamme, damit sich die Wärme über den Boden des Gefäßes gleichmäßig verteilen kann. Wenn das Thermometer bis 105° gestiegen ist, filtriert man und konz. das farblose Filtrat, ohne daß es siedet, bis die Temp. auf 110° gestiegen ist. Hier läßt man sie $^1/_4$ Stunde konstant und erhöht sie dann allmählich auf 130°, indem man das Sieden vermeidet. Die Säure fließt nun ganz ruhig, zeigt keine Luftblasen und auch keinen Geruch nach PH_3, dampft aber etwas, da sich Spuren verflüchtigen. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man die Temp. sogar auf 138° steigern, ohne daß Zers. eintritt. Wenn die Säure etwa 10 Minuten auf 130° erwärmt worden ist, wird die Flamme entfernt, die Fl. abgekühlt und in ein mit Stöpsel versehenes Glasgefäß gegossen. Wenn richtig gearbeitet worden ist, ist die Säure nun genau H_3PO_2; die Anal. ergab über 98 % H_3PO_2, der Rest ist H_3PO_3 und H_3PO_4. Man kühlt nun das Glasgefäß bis einige Grade unter 0° ab, berührt, falls Kristallisation noch nicht eingetreten ist, den Boden mit einem Glasstabe, und läßt ruhig stehen. J. THOMSEN (*Ber.* 7, (1874) 994; *J. B.* **1874**, 227). — δ) Man zersetzt durch Ausfällen der wss. Lsg. mittels A. gereinigtes $Ba(H_2PO_2)_2$ in sd. wss. Lsg. genau durch sd. verd. H_2SO_4, filtriert, kocht das Filtrat bis auf 25 % Säuregehalt ein, entfernt das nachträglich ausgeschiedene $BaSO_4$ durch Filtration und konz. schließlich im Vakuum bei 80° bis 90° bis zum konstanten Gew. MARIE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1216; *C.-B.* **1904** II, 12).

2. Aus $Ca(H_2PO_2)_2$ und $H_2C_2O_4$: 3.727 g $Ca(H_2PO_2)_2$ werden in 2.4 Liter W., andererseits 2.765 g $H_2C_2O_4$ in 0.6 Liter W. gelöst, miteinander vermischt; man filtriert und wäscht das Filter solange aus, bis 4.5 Liter Fl. entstanden sind. Hierauf wird auf 100° erhitzt, fünf Tage lang beiseitegestellt, nochmals filtriert und auf ca. 470 ccm eingedampft. Die erhaltene Lsg. muß ein spez. Gew. von 1.1367 haben und ist dann 30%ig. Die großen W.-Mengen bezwecken die vollständige Abscheidung des CaC_2O_4. G. LUNAU (*Pharm. J.* [3] **18**, (1888) 872; *C.-B.* **1888**, 1199; *J. B.* **1888**, 526).

3. *Über das Bleisalz.* — Man kocht gewöhnlichen P mit Barytwasser, bis er verschwunden ist und die Dämpfe nicht mehr nach Knoblauch riechen, fällt aus dem Filtrat das Ba durch etwas überschüssige H_2SO_4, filtriert, schüttelt

das Filtrat in der Kälte und nicht zu lange mit überschüssigem PbO, filtriert vom $PbSO_4$ ab, fällt aus der Fl., welche basisches Bleihypophosphit hält, das Pb durch H_2S und dampft das Filtrat ab. Bei zu wenig PbO sowie beim Erhitzen der Fl. wird PbO reduziert; bei zu langem Zusammenstellen mit demselben entsteht ein unl. basisches Salz. Die filtrierte Fl. wird in einer Pt-Schale über freiem Feuer unterhalb der Siedehitze abgedampft und nach dem Erhitzen auf 130°, bis höchstens 138°, nochmals filtriert. H. Rose.

4. *Aus dem Natriumsalz.* — Man zerlegt pulverisiertes, bei 100° getrocknetes NaH_2PO_2 unter Kühlen mit der ber. Menge möglichst konz. H_2SO_4, überläßt die M. zwei Tage sich selbst, behandelt sie dann mit überschüssigem, absol. A., filtriert und engt die Fl. zum Schlusse im Vakuum ein. Marie.

5. *Zur Reinigung* wird die käufliche kalkhaltige wss. Lsg. der Säure zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit absol. A. und viel trockenem Ae. versetzt, wodurch ein voluminöser Nd. von Ca-Salzen ausfällt. Vom Filtrate werden A. und Ae. wieder abdestilliert und der Rückstand auf dem Wasserbade eingedampft. Man erhält so eine ziemlich reine Säure von D. 1.4625. Michaelis u. v. Arend (*Ann.* **314**, (1901) 265; *C.-B.* **1901** I, 497).

IV. Physikalische Eigenschaften. 1. *Aussehen, Geschmack, Dichte, Löslichkeit in Wasser.* — Zähe, nicht kristallisierende, sehr saure Flüssigkeit. Dulong. — Farblos, von öliger Konsistenz. A. Geuther. — Erstarrt beim Abkühlen auf etwas unter 0° von selbst oder beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstabe zu einer weißen, in großen Blättern kristallisierenden Masse. J. Thomsen. — Auch nicht stark konz. Lsgg. lassen sich durch Impfen mit einigen Kristallen der Säure zum Kristallisieren bringen. Große, weiße, blättrige Kristalle, die sich durch fraktionierte Kristallisation reinigen lassen. Marie. — Die Kristalle bestehen nicht aus H_3PO_2, sondern sind H_3PO_3. Geuther u. Ponndorf.

$D.^{18,8}$: 1.493, Wurtz; $D.^{10}$: 1.49, Geuther; ll. in H_2O. Dulong. H. Rose.

2. *Thermisches. Schmelzpunkt.* — Die kristallisierte H_3PO_2 schmilzt allmählich bei gewöhnlicher Temp. an der Luft, erstarrt aber wieder, wenn man das Gefäß in k. W. stellt. — F. = 17.4°. J. Thomsen (*Ber.* **7**, (1874) 994 u. 997; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115 u. 227). — F. der durch mehrfache Kristallisation gereinigten Kristalle: 26.5°. — Die Kristalle neigen leicht zur Überschmelzung. Marie (*Compt. rend.* **138**, (1904) 216; *C.-B.* **1904** II, 12).

Bildungswärme. — Der kristallisierten Säure (H_3,P,O_2) = 139950 cal., der geschmolzenen Säure: (H_3,P,O_2) = 137550 cal., der wss. Lsg.: $(H_3,P,O_2, aq.)$ = 139750 cal. J. Thomsen (*Ber.* **7**, (1874) 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115). H_3,P,O_2 (krist.) = + 139970 cal., (geschmolzen) = + 137660 cal., H_3,P,O_2 (gelöst) = + 139800 cal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 133; *J. B.* **1875**, 77). — Unter der Annahme von vierwertigem P, dessen Wärmewert bei der geringen Differenz zwischen den Zahlen für drei- und fünfwertigen diesen gleich gesetzt werden kann, und einem Wärmewert von —71.288 für eine O-Valenz berechnet sich für H_3PO_2 eine Bildungswärme von 159210 cal. Gef. 137666 cal. J. Clark Thomlinson (*Chem. N.* **95**, (1907) 145; *C.-B.* **1907** I, 1306).

Schmelzwärme: 2400 cal. J. Thomsen (*Ber.* **7**, (1874) 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115).

Lösungswärme. — H_3PO_2, aq.: der kristallisierten Säure: —200 cal., der geschmolzenen Säure: 2200 cal. J. Thomsen (*Ber.* **7**, (1874) 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115). — H_3PO_2, aq. (krist.) = — 170 cal., (geschmolzene) = + 2140 cal. J. Thomsen (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, (1875) 133; *J. B.* **1875**, 77).

Verdünnungswärme: 713 cal. (ber. 663 cal.). E. Petersen (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 174; *C.-B.* **1893** I, 769; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 174).

Neutralisationswärme nach J. Thomsen (*Pogg.* **140**, (1870) 88, 497 u. 530; *Ber.* **3**, (1870) 187 u. 593; *Z. Chem.* **1870**, 533 u. 700; *C.-B.* **1870**, 193; *J. B.* **1870**, 115):

$2H_3PO_2$, aq. + NaOH, aq.:	15.4 Kal.,	H_3PO_2, aq. + $^1/_2$NaOH, aq.:	7.7 Kal.,
H_3PO_2, aq. + NaOH, aq.:	15.2 Kal.,	H_3PO_2, aq. + NaOH, aq.:	15.2 Kal.,
$^1/_2H_3PO_2$, aq. + NaOH, aq.:	7.6 Kal.,	H_3PO_2, aq. + 2NaOH, aq.:	15.3 Kal.

$2H_3PO_2 + 2NaOH$ aq.: 30320 cal., + $Ba(OH)_2$, aq.: 30920 cal. J. THOMSEN (*Pogg.* **143**, (1871) 354 u. 497; *Ber.* **4**, (1871) 308 u. 586; *J. B.* **1871**, 105).

Oxydationswärme: 48302 Wärmeeinheiten. FAVRE u. SILBERMANN (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 412; *Ann.* **88**, (1853) 170; *J. B.* **1853**, 24).

Dissoziationswärme: —3630 g-Kal. SVANTE ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 96; *C.-B.* **1889** II, 434; *Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 339; *C.-B.* **1892** I, 345).

Das kalorische Äquiv. der H_3PO_2 verhält sich zu demjenigen der H_3PO_3 und H_3PO_4 wie 1 : 2.91 : 4.36. FAVRE u. SILBERMANN (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 412; *Ann.* **88**, (1853) 170; *J. B.* **1853**, 25).

3. *Elektrisches.* — *Leitfähigkeit* nach W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 446 u. 452; *J. B.* **1885**, 270):

v	m_1	m_2	m	log tang m	Diff.
2	30.87	30.91	30.89	9.7767	
					0.1147
4	37.92	37.90	37.91	9.8914	
					0.1209
8	45.89	45.72	45.81	0.0123	
					0.1285
16	54.18	54.08	54.13	0.1408	
					0.1354
32	62.06	62.14	62.10	0.2762	
					0.1410
64	69.16	69.00	69.06	0.4172	
					0.1267
128	74.12	73.98	74.05	0.5439	
					0.1227
256	77.84	77.84	77.84	0.6666	
512	80.00	79.84	79.92		
1024	81.08	80.92	81.00		
2048	81.60	81.18	81.39		
4096	80.54	80.42	80.48		

Molekulare Leitfähigkeit bei 25° nach W. OSTWALD (*Allgem. Chemie. Leipzig* **1893**):

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	140	172	207	245	281	312	335	352	361	367

Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens nach SVANTE ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 339; *C.-B.* **1892** I, 345):

$1000\,\eta = m$:	0.001	0.01	0.1	0.5
$c_{35} \cdot 10^4$	148	110	58	41

$1000\,\eta = m$:	0.05	0.25
$c_{21.5} \cdot 10^4$	109	85

V. Chemisches Verhalten. 1. *Verhalten beim Erhitzen.* — Zerfällt beim Erhitzen vollständig in nicht selbstentzündliches PH_3-Gas und H_3PO_4 nach: $4H_3PO_2 = 2PH_3 + P_2O_5 + 3H_2O$. H. ROSE. — Dabei bildet sich nicht, wie DULONG angab, P-Dampf. H. ROSE. — Die Zers. durch Hitze verläuft in zwei Phasen. Oberhalb 100° und zwar rasch zwischen 130° und 140° tritt Zers. nach: $3H_3PO_2 = 2H_3PO_3 + PH_3$ ein; erst oberhalb 140°, und zwar zwischen 160° und 170° zersetzt sich dann die H_3PO_3 in PH_3 und H_3PO_4. MARIE (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1216; *C.-B.* **1904** II, 12).

2. *Gegen Elemente.* — Oxydiert sich an der Luft zu H_3PO_3. RAMMELSBERG (*Ber.* **1**, (1868) 185; *Z. Chem.* **1868**, 724; *C.-B.* **1869**, 583; *J. B.* **1868**, 149). — Wird durch H in statu nascendi in PH_3 übergeführt. WURTZ. H in statu nascendi, sowohl aus saurer als aus alkal. Lsg. entwickelt, ist ohne reduzierende Wirkung. A. L. PONNDORF (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, (1876), II. Supplementheft, 45; *J. B.* **1876**, 202). — Wird in wss. Lsg. durch Cl oxydiert. DULONG.

3. *Gegen die Chloride des P.* — H_3PO_2 reagiert mit PCl_3 nach: $3H_3PO_2 + PCl_3 = 2H_3PO_3 + 2P + 3HCl$; mit $POCl_3$ nach: $6H_3PO_2 + 3POCl_3 = 3HPO_3 + 2H_3PO_3 + 4P + 9HCl$; mit PCl_5 nach: $H_3PO_2 + 3PCl_5 = 2POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl$. A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] **8**, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 228). — PCl_3 reagiert mit konz. wss. Lsg. von H_3PO_2 nach: $4H_3PO_2 + 2PCl_3 = P_4O + H_3PO_3 + H_3PO_4 + 6HCl$. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, (1900) 63; *C.-B.* **1900** I, 164).

4. *Gegen Säuren und deren Anhydride.* — Wird durch HNO_3 zu H_3PO_4 oxydiert. H. ROSE. — Oxydiert man H_3PO_2 mittels HNO_3, so tritt beim Erwärmen, auch wenn nur mäßig starke HNO_3 angewandt worden war, bald

die Entw. von rotgefärbten Dämpfen ein; bei weiterem Eindampfen hört dieselbe wieder auf und die verdampfende HNO_3 ist scheinbar ohne weitere Einw., bis dann bei genügender Konz. mit einem Male wieder eine reichliche und länger andauernde neue Entw. der Dämpfe beginnt. Die zuerst eintretende Entw. der roten Dämpfe rührt von der Oxydation von H_3PO_2 zu H_3PO_3 und die zu zweit eintretende von der Oxydation von H_3PO_3 zu H_3PO_4 her. A. GEUTHER. — SO_2 wirkt unter Abscheidung von S und B. von H_3PO_3 ein. A. L. PONNDORF. R. ROTHER (*Pharm. J.* [3] **10**, (1879) 286; *J. B.* **1879**, 225). Mischt man die wss. Lsg. von SO_2 und H_3PO_2, so tritt beinahe augenblicklich B. von hydroschwefliger Säure ein, die der totalen Reduktion zu S vorangeht. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 401; *C.-B.* **1890** I, 850). — Bei mäßigem Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oxydiert sich H_3PO_2 unter Ausscheidung von S und Entw. von SO_2 zu H_3PO_4. WURTZ. — Alkal. Lsgg. von H_2SeO_3 werden zu Se, saure Lsg. bis zu H_2Se reduziert; Lsgg. von H_2SeO_4 werden fast nicht angegriffen. A. GUTBIER u. E. ROHN (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 448; *C.-B.* **1903** I, 993). — HCl wirkt selbst bei 100° nicht ein, A. L. PONNDORF; HCl wirkt auf H_3PO_2, besonders auf deren alkoh. Lsg. unter Abscheidung eines dunklen Nd., der auch etwas roten P enthält, ein. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, (1900) 62; *C.-B.* **1900** I, 164). — HJ wirkt heftig nach: $3H_3PO_2 + HJ = 2H_3PO_3 + PH_4J$. A. L. PONNDORF. — Beschleunigung der Rkk. zwischen HOBr und HJ durch H_3PO_2: W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 127; *J. B.* **1888**, 48). — Fällt aus Lsgg. von H_2TeO_3 und H_6TeO_6 metallisches Tellur. A. GUTBIER (*Z. anorg. Chem.* **32**. (1902) 295; *C.-B.* **1902** II, 1341).

5. *Gegen Metalloxyde und Salze.* — Entzieht leicht reduzierbaren Metalloxyden ihren Sauerstoff. DULONG. ROSE. — Bildet mit PbO_2 unter heftiger Wärmeentw. $PbHPO_3$ nach: $PbO_2 + H_3PO_2 = PbHPO_3 + H_2O$. WURTZ.

KJO_3 reagiert nach: a) $KJO_3 + H_3PO_2 = KH_2PO_2 + HJO_3$; b) $HJO_3 + 3KH_2PO_2 = 3KH_2PO_3 + HJ$; c) $5HJ + HJO_3 = 3J_2 + 3H_2O$; d) $3J_2 + 3KH_2PO_3 + 3H_2O = 6HJ + 3KH_2PO_4$. VITALI (*Boll. Chim. Pharm.* **38**, (1899) 201; *C.-B.* **1899** I, 1084). — Läßt man eine 1%ige Lsg. von H_3PO_2 auf eine sd. n/10-Lsg. von Ammoniummolybdat einwirken und titriert man nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 in der Kälte mit $KMnO_4$, so ergibt sich, daß MoO_3 zu Mo_2O_5 reduziert worden ist, aber die Schärfe der Rk. genügt für eine quantitative Best. nicht. EBAUGH u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 384; *C.-B.* **1899** I, 1102). — Wird die Lsg. von H_3PO_2 mit einer sauren Lsg. von Ammoniummolybdat und wenigen Tropfen einer wss. Lsg. von SO_2 versetzt, so erhält man einen blauen Nd., in größerer Verd. nur eine Blaufärbung, die beim Schütteln oder gelinden Erwärmen intensiver wird. MILLARD (*Pharm. J.* **89**, 585; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 300; *C.-B.* **1889** I, 390). — Durch $KMnO_4$ wird H_3PO_2 nur unvollständig zu H_3PO_4 oxydiert. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 374; *J. B.* **1858**, 583). Die Oxydation verläuft um so rascher, je konzentrierter die angewandten Lsgg. sind, je saurer die Fl. und je höher die Temp. ist. Arbeitet man in der Wärme, so können kleine Mengen des $KMnO_4$ zersetzt werden, verfährt man bei gewöhnlicher Temp. und in verd. Lsg., so kann die Oxydation unvollständig sein. AMAT (*Compt. rend.* **111**, (1890) 676; *C.-B.* **1891** I, 13). Die Oxydationsgeschwindigkeit der H_3PO_2 ist in alkal. Lsg. sehr gering, steigt aber in angesäuerter Lsg. im Verhältnis des Dissoziationsgrades der zugeführten Säure an. RUPP u. FINCK (*Arch. Pharm.* **240**, (1903) 663; *C.-B.* **1903** I, 419).

Fällt aus Bi-Salzlsgg. metallisches Wismut. MUTHMANN u. MAWROW (*Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 209; *C.-B.* **1897** I, 129). — Fällt aus $CuSO_4$-Lsgg. Kupferwasserstoff, oder, wenn die Lsg. über den Zersetzungspunkt desselben erwärmt wird, unter H-Entw. metallisches Kupfer. WURTZ. C. RAMMELSBERG (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 1; *J. B.* **1873**, 226). MAWROW u. MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 268; *C.-B.* **1896** I, 769). — Scheidet aus $HgCl_2$-Lsg. je nach dem Verhältnis HgCl oder Hg ab. H. ROSE. — Schlägt aus Ag- und Au-Salzlsgg. die Metalle nieder. DULONG. — Bei der Einw. von

überschüssiger H_3PO_2 auf $PdCl_2$-Lsg. wird H entwickelt und sehr fein verteiltes Pd abgeschieden. WURTZ, das jedoch keinen H enthält. GRAHAM. Der Nd., welcher durch H_3PO_2 aus Lsgg. von $PdCl_2$ und $PdSO_4$ unter Entw. von H ausgeschieden wird, ist stark H-haltig. Das Prod. zeigt die merkwürdige Eigenschaft, anscheinend unbegrenzte Mengen von H_3PO_2 in H und H_3PO_3 zu verwandeln. Der Versuch kann mit demselben Präparate beliebig oft wiederholt werden und dieses hatte auch nach einem Monate nichts von seiner Aktivität verloren, nachdem es jeden Tag relativ große Mengen von H_3PO_2 zersetzt hatte. Die Rk. findet bei Luftabschluß statt und beruht offenbar darauf, daß das H-haltige Pd sich eines At. H der H_3PO_2 bemächtigt, um dasselbe sofort wieder im freien Zustande abzugeben, der Rückstand der Säure nimmt aus dem Wasser OH auf und macht so wiederum H frei. Das H-haltige Pd bewirkt somit die Oxydation der H_3PO_2 zu H_3PO_3 unter Entw. von Wasserstoff. R. ENGEL (*Compt. rend.* **110**, (1890) 786; *C.-B.* **1890** I, 929; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 378).

6. *Gegen Metallsäuren.* — Bildet *komplexe Verbb.* mit Molybdän- und Wolframtrioxyd. W. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1883) 232; *Am. Chem. J.* **4**, (1883) 377; **5**, (1883) 361 u. 391; *Chem. N.* **48**, (1883) 155; *J. B.* **1883**, 382).

7. *Gegen organische Verbindungen.* — Bildet mit Benzaldehyd die Dioxyphosphinsäure, $(C_6H_5.CHOH)_2PO.OH$, VILLE (*Compt. rend.* **107**, (1888) 659; *Ber.* **21**, (1888) Ref. 829; *C.-B.* **1888**, 1504); mit Önanthylaldehyd die Dioxyönanthylphosphinsäure, $(C_6H_{13}.CHOH)_2.PO.OH$; mit Isoamylaldehyd die Dioxyisoamylphosphinsäure, $(C_4H_9.CHOH)_2.PO.OH$; ähnliche Verbb. mit Cumin und Salicylaldehyd, VILLE (*Compt. rend.* **109**, (1889) 71; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 577; *C.-B.* **1889** II, 318); allgemein mit Aldehyden trivalente und einbasische Dioxyphosphinsäuren und divalente und einbasische oxyphosphinige Säuren. VILLE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 348; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 243; *C.-B.* **1890** I, 640). — Geht unter der Einw. von Essigsäureanhydrid in P_4O über; CH_3COCl wirkt auf H_3PO_2 nach: a) $9H_3PO_2 + 12CH_3COCl = H_3PO_4 + 2P_4O + 12CH_3COOH + 12HCl$; b) $5H_3PO_2 + 6CH_3COCl = H_3PO_3 + P_4O + 6CH_3COOH + 6HCl$ ein; durch eine Nebenrk. entsteht zunächst P_2H_4, vielleicht nach: $4H_3PO_2 = H_3PO_4 + H_3PO_3 + H_2O + P_2H_4$, der durch die sich bildende HCl in PH_3 und P_4H_2 unter gleichzeitiger direkter oder indirekter Abscheidung von etwas rotem P übergeführt wird. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, (1900) 62; *C.-B.* **1900** I, 164). — Die Säure löst Strychnin und Morphin leicht auf. H. W. JONES (*Pharm. J.* [3] **1005**, (1889) 256; *C.-B.* **1889** II, 990). — Verhalten gegen Aceton: C. MARIE (*Compt. rend.* **133**, (1901) 219; *C.-B.* **1901** II, 527).

VI. Konstitution. — H_3PO_2 enthält nur ein durch Metalle vertretbares H-Atom; es gehören also zwei H-Atome zum Radikal der Säure. WURTZ. — S. auch J. THOMSEN (*Pogg.* **1874**, Jubelbd. 135; *C.-B.* **1874**, 217; *J. B.* **1874**, 83); A. GEUTHER (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, (1876), II. Supplementheft, 116; *J. B.* **1876**, 200). — In der Säure ist dreiwertiger P mit zwei Hydroxylgruppen und einem H-Atom verbunden anzunehmen. A. L. PONNDORF (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, (1876), II. Suppl.-Heft, 45; *J. B.* **1876**, 202). — Auf Grund der Leitfähigkeit ihrer Salze ist die Säure als einbasisch anzusprechen. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 529; *J. B.* **1887**, 314).

Gebräuchliche Konstitutionsformel: $O = P\begin{smallmatrix}\diagup H \\ -OH. \\ \diagdown H\end{smallmatrix}$

VII. Hypophosphite; Unterphosphorigsaure Salze. 1. *Konstitution.* — ROSE hat zuerst erkannt, daß die Salze chemisch gebundenes W. enthalten, welches sie nicht ohne Zers. verlieren. WURTZ (s. o.) erkannte ihre Konstitution: sie leiten sich danach von der gebräuchlichen Konstitutionsformel der Säure durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Metall ab.

2. *Bildung und Darstellung.* — a) Man löst die Basen in der wss. Lsg. der Säure. DULONG. — b) Man kocht P mit alkoh. KOH. — c) Man kocht P mit wss. Lsgg. von $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ oder $Sr(OH)_2$ und filtriert vom gleichzeitig gebildeten unl. Phosphat ab. — Der P wird mit Holzkohlen- oder Kokspulver und mit W. gemischt, ehe er in die Kalkmilch oder in ein anderes Hydrat eingetragen wird. Die Mischung wird erhitzt, bis die Rk. vollendet ist. J. A. KENDALL (*Engl. Pat.* 20392, (1889); *J. Soc. Chem. Ind.* 9, (1890) 1129; *C.-B.* **1891** I, 381). — d) Man fällt die Lsg. des nach c) bereiteten Ca-Salzes durch Na_2SO_4 oder Na_2CO_3, K_2SO_4 oder K_2CO_3, $(NH_4)_2SO_4$ oder $(NH_4)_2CO_3$, dampft zur Trockene ab und zieht das Hypophosphit mit A. aus. — e) Man kocht die wss. Lsg. des Ca-Salzes mit einem unl. Oxalat, z. B. des Mg oder Mn. Mehrere andere Oxalate zersetzen das Ca-Salz nicht vollständig. H. ROSE. — f) Man kocht eine Lsg. von BaS mit P, bis die Gasentw. aufhört, entfernt einen kleinen Überschuß von BaS mit $PbCO_3$, einen größeren durch Zusatz von kleinen Mengen H_2SO_4 zum h. Filtrat, bis kein H_2S mehr entweicht und neutralisiert einen etwaigen Überschuß der H_2SO_4 mit $BaCO_3$. Aus dem erhaltenen Ba-Salze stellt man durch Zersetzung mit Metallsulfaten die Hypophosphite derselben dar. WURTZ. — g) Man zersetzt die eingedampfte Lsg. des nach c) erhaltenen Ca-Salzes durch Na_2SO_4, dampft zur Trockene und zieht den Rückstand mit A. aus, der nur das Hypophosphit aufnimmt. Eine alkoh. Lsg. von Calciumacetat fällt aus dieser Lsg. das reine Ca-Salz aus. BERLANDT (*Arch. Pharm.* **122**, (1865) 237; *J. B.* **1865**, 135). — h) Bei dem Auflösen des hellroten P in Alkalien. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 982). — i) Die rote, durch Auflösen von P_4H_2 in alkoh. KOH erhaltene Fl. zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. nach einigen Stunden, beim Erwärmen sogleich unter Entfärbung, Entw. von fast reinem H und B. von Hypophosphit. P. THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, (1845) 5; *Ann.* **55**, (1845) 27).

3. *Eigenschaften.* a) *Verhalten an der Luft.* — Die trocknen Hypophosphite halten sich an der Luft. WURTZ. — Viele Hypophosphite zerfließen an der Luft. DULONG. Einzelheiten vgl. bei den Salzen selbst.

b) *Verhalten beim Erhitzen.* — Das Ca-Salz verliert bei 300° nicht an Gew.; bei stärkerem Erhitzen entwickelt es neben etwas W. PH_3 und Wasserstoff. WURTZ. — Die Salze zerfallen beim Erhitzen in W. und das entspr. Pyrophosphat. DULONG. H. ROSE. — Ein Teil des PH_3 wird in H und PH_3 zersetzt, um so mehr, je höher die Temp. ist; daher mehr bei raschem, starkem Erhitzen als bei behutsamem, und mehr gegen das Ende der Operation, wo fast reiner H auftritt, als am Anfange. Das Pb-Salz liefert von allen Salzen am meisten unzersetzten PH_3. Das Co- und das Ni-Salz zersetzen beim Erhitzen etwas mehr W., entwickeln daher ein P-ärmeres Gasgemenge und hinterlassen ein Salz, das etwas mehr P_2O_5 enthält. Der nach dem Glühen der Hypophosphite bleibende Rückstand enthält etwas P_4O [roten Phosphor, KRAUT] welches ihm, wenn das Phosphat an und für sich weiß ist, eine rote, in der Glühhitze weiße, und wenn es gefärbt ist, eine schwarze Farbe erteilt. H. ROSE.

Bei der Zers. der Hypophosphite in der Hitze bildet sich in keinem einzigen Falle ausschließlich Pyrophosphat, sondern es sind im allgemeinen zwei Fälle zu unterscheiden: 1. Die Zers. erfolgt so, daß ein Gemenge von Pyrophosphat und Metaphosphat zurückbleibt. Bei der Lsg. bleibt meist wenig roter P zurück. Bei den Salzen des Na, Tl und Li besteht der Glührückstand aus je einem Mol. $R_4P_2O_7$ und RPO_3, ohne daß W. frei wird. Die Salze von Mg, Zn und Mn liefern einen aus 2 Mol. Pyrophosphat und 1 Mol. Metaphosphat bestehenden Rückstand; bei den Salzen des Sr, Ca, Ce und Cd ist dieses Verhältnis wie 3:1, beim Pb-Salz wie 4:1 und beim Ba-Salz wie 6:1. — 2. Die Hypophosphite von Ni und Co hinterlassen beim Glühen ein Gemenge von Metaphosphat und Metallphosphid; letzteres erteilt dem Rückstande eine schwarze Farbe und bewirkt, daß er in HCl fast gar nicht l. ist. — Zwei Salze stehen hinsichtlich ihers Verhaltens in der Hitze für sich da, das NH_4- und U-Salz. Das erstere zersetzt sich so, daß ein Gemisch von 1 Mol. $H_4P_2O_7$ und von 2 Mol. HPO_3 zurückbleibt, das U-Salz $(H_4(UO_2)P_2O_4,H_2O)$ wird unter Feuererscheinung

und mit explosionsartiger Heftigkeit unter H-Entw. in ein Gemenge von 3 Mol. Pyrophosphat, 1 Mol. Metaphosphat und 1 Mol. U_2P verwandelt. — Das Verhältnis des P im Rückstande zu dem gasförmig entweichenden ist:

wie 5 : 1 bei Ni und Co,
„ 3 : 2 „ Na, Tl, Mg, Zn, Mn,
„ 4 : 3 „ Sr, Ca, Ce, Cd,
„ 5 : 4 „ Li, Pb,
„ 7 : 6 „ Ba,

niemals aber wie 1 : 1. — Der H der Hypophosphite verhält sich folgendermaßen: Die Salze von Na, K, Tl, Mg, Zn und Mn geben ebensowenig wie die des Ni, Co und U hierbei H_2O, sondern der H entwickelt sich zu $^2/_5$ frei, zu $^3/_5$ an P gebunden. Alle übrigen Salze liefern jedoch neben H und PH_3 kleine Mengen von H_2O, dessen H $^1/_{14}$ bis $^1/_9$ bis $^2/_{13}$ des ganzen Gases ausmacht. Ob das Gas selbstentzündlich ist oder nicht, hängt von ganz zufälligen Umständen ab. C. Rammelsberg. — Das Pt-Salz zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 100° unter Entw. von selbstentzündlichem PH_3. Engel (*Compt. rend.* **91**, (1880) 1068; *Ber.* **14**, (1881) 254; *J. B.* **1880**, 361).

c) *Löslichkeit.* — Sämtliche Hypophosphite lösen sich in W., mehrere auch in Alkohol. Dulong.

d) *Verhalten der Lösungen.* — In wss. Lsg. oxydieren sich die Hypophosphite beim Kochen an der Luft und gehen nach: $MH_2PO_2 + O = MH_2PO_3$ in primäre Phosphite über. Wurtz. — Unter Luftabschluß gekocht, bleiben sie unverändert, wenn kein Überschuß von Alkali zugegen ist; in W. gelöste Hypophosphite zersetzen sich aber, wenn die Lsg. überschüssiges Alkali enthält, in H und Phosphite, um so rascher, je stärker das Alkali, je größer der Überschuß desselben und je konzentrierter die Lsg. ist. Wurtz. In alkoh. Lsgg. erfolgt die Zers. schwieriger. H. Rose. — Mit $Pb(CH_3COO)_2$ versetzte Lsgg. erleiden dieselbe Zers. langsam schon bei gewöhnlicher Sommertemperatur. Wurtz. Dulong glaubte, beim Kochen an der Luft, H. Rose bei Luftabschluß Phosphate erhalten zu haben. — $Ba(H_2PO_2)_2$ wirkt auf $CuSO_4$ unter B. von metallischem Cu und H, auf $AgNO_3$ unter Entw. von H und B. von Silber. C. Rammelsberg (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 13; *J. B.* **1873**, 226). — Betr. des Verhaltens der Hypophosphite gegen $AgNO_3$, $HgCl_2$, $CuSO_4$ usw. vgl. dasjenige der freien Säure, S. 107.

4. *Verwendung.* — Gemische aus Hypophosphiten und Nitraten, Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **16**, (1886) 172; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 816) oder von Hypophosphiten und Chloraten eignen sich als Explosivstoffe. Berg u. Cari-Mautrand (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 94; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 439; *C.-B.* **1893** I, 680). — Ein Gemisch von 3 T. $NaNO_3$ und 1 T. NaH_2PO_2 bis zum Schmelzen erhitzt, gibt eine ziemliche Explosion; bei 2 T. $NaNO_3$ auf 1 T. NaH_2PO_2 wird die Explosion sehr heftig und bei gleichen Teilen beider Salze ist sie sehr stark. Die Zers. verläuft wahrscheinlich nach: $NaH_2PO_2 + 2NaNO_3 = Na_3PO_4 + H_2O + NO_2 + NO$. Cavazzi. — Ein Gemisch gleicher Teile von $Ba(H_2PO_2)_2$ und $KClO_3$, beide vorher getrennt getrocknet und fein pulverisiert, gibt, an der Luft entzündet, eine dumpfe Explosion; die Schnelligkeit der Verbrennung scheint sehr beträchtlich, und der leiseste Widerstand für die Entw. der Gase ruft eine heftige Explosion mit zerstörendem Erfolge hervor; die Explosion kann auch durch den elektrischen Funken oder durch einen nicht sehr heftigen Schlag hervorgerufen werden. Setzt man dem Gemisch etwas Mg-Pulver hinzu, so erhält man blendende, sehr kurz andauernde Lichteffekte, welche zu photographischen Zwecken Verwendung finden können. Ein anderes Gemisch wird aus einer syrupförmigen Lsg. von NaH_2PO_2 und $KClO_3$ oder besser $NaClO_3$ hergestellt: erhitzt man einen Tropfen einer solchen Lsg. auf einem dünnen Metallbleche, so wird derselbe vollständig fl., weil sich das Chlorat auflöst, fängt an zu sieden, trocknet ein, und nun erfolgt eine sehr heftige Explosion, der des Nitroglyzerins vergleichbar, bei der die Unterlage meist durchbohrt wird. Berg u. Cari-Mautrand.

5. *Physiologisches Verhalten.* — Nicht giftig. G. Polk (*Pharm. J.* [3] **5**, (1874) 425; *J. B.* **1874**, 224). Paquelin u. Joly (*Compt. rend.* **86**,

(1878) 1505; *J. B.* **1878**, 1009). — Nach dem innerlichen Genuß zeigt sich z. B. $Ca(H_2PO_2)_2$ schon nach 1/4 Stunde im Harn und ist innerhalb 24 Stunden vollständig aus dem Organismus ausgeschieden, ohne irgendwie festgehalten zu werden. PANZER (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **5**, (1902) 11; *C.-B.* **1902** I, 536).

VIII. Analytisches. a) *Erkennung.* — 1. Durch Ammonimumolybdat. E. J. MILLARD (*Pharm. J.* **89**, (1889) 585; *C.-B.* **1889** I, 390). — 2. Durch Natriumwolframat bei Ggw. von Na_2SO_3. F. X. MÖRK (*Pharm. J.* [3] **1078**, (1891) 738; *C.-B.* **1891** I, 603).

b) *Bestimmung.* — Durch Jodometrie. E. RUPP u. FINCK (*Arch. Pharm.* **240**, (1903) 663; *C.-B.* **1903** I, 419).

Untersuchung und Prüfung der offizinellen Hypophosphite: JOWETT (*Pharm. J.* **61**, (1898) 171; *C.-B.* **1898** II, 1140). — Wertbestimmung der Hypophosphite durch Oxydation mit Brom: F. MÖRK (*Chem. Ztg.* **13**, (1889) *Rep.* 221; *C.-B.* **1889** II, 553).

	Ber. von A. GEUTHER für H_3PO_2	A. GEUTHER Gefunden
P	46.97	46.93

Enthält P und O im Verhältnis 72.75 : 27.25 oder auf 100 T. P 37.44 T. Sauerstoff. DULONG.

B. Phosphorige Säure. H_3PO_3.

FOURCROY u. VAUQUELIN. *J. polytechn.* **4**, 655.
THOMSON. *Ann. Phil.* **15**, (1820) 227; *N. Tr.* [5] **2**, 441.
DULONG. *Mém. d'Arcueil.* **3**, 421; *Ann. Chim. Phys.* **2**. (1816) 141; *Schw.* **18**, (1816) 164.
H. DAVY. *Schw.* **1**, (1811) 481; *Gilb.* **35**, (1810) 288; *Schw.* **1**, (1811) 484; *Gilb.* **36**, (1810) 184; *Phil. Trans.* **1812**, 405; *Schw.* **7**, (1813) 494; *Gilb.* **46**, (1814) 273; *Phil. Trans.* **1818**, 316; *Ann. Phil.* **13**, (1819) 210; *Schw.* **30**, (1820) 294; *N. Tr.* [3] **2**, 405.
BERZELIUS. *Gilb.* **53**, (1816) 393; **54**, (1816) 31; *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 151, 217 u. 329; **10**, (1819) 278.
H. ROSE. *Pogg.* **8**, (1826) 205; **9**, (1827) 33 u. 215.
WURTZ. *Ann.* **43**, (1842) 158; **58**, (1846) 49; *Compt. rend.* **18**, (1844) 702.
RAMMELSBERG. *Pogg.* **121**, (1864) 263, 359, *Monatsber. Berl. Akad.* **1866**, 537; **1867**, 211; **1876**, 537.
L. AMAT. *Compt. rend.* **106**, (1888) 1351 u. 1400; *C.-B.* **1888**, 820 u. 884; *J. B.* **1888**, 525 u. 526; *Compt. rend.* **108**, (1889) 404; *C.-B.* **1889** I, 366; *Compt. rend.* **108**, (1889) 1056; *C.-B.* **1889** II, 19; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 438; *Compt. rend.* **110**, (1890) 191 u. 901; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 380; *C.-B.* **1890** I, 462 u. 991; *Compt. rend.* **111**, (1890) 676; *C.-B.* **1891** I, 13; *Compt. rend.* **112**, (1891) 527 u. 614; *C.-B.* **1891** I, 742 u. 779. — *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 289; *C.-B.* **1892** I, 51.

I. Geschichte. — Nach DAVYS Entdeckung des PCl_3 (1812) und der B. der phosphorigen Säure bei der Zersetzung desselben durch W. lehrte DULONG (1816) die kristallisierte Säure und einige Salze kennen. Weiteres vgl. den Abschnitt VI und VIII.

II. Bildung. — 1. Durch Auflösen von P_4O_6 in W. Das Oxyd zieht die Feuchtigkeit der Luft unter solcher Wärmeentw. an, daß es sich dabei entzündet. BERZELIUS. — In k. W. löst sich das Anhydrid langsam und ohne Gefahr zu H_3PO_3, mit h. W. erfolgt dagegen B. von H_3PO_4 unter Abscheidung von rotem P und explosionsartiger Entw. von PH_3. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 545; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 556; *C.-B.* **1890** I, 957). — 2. Beim Auflösen von P in erwärmter HNO_3. Hierbei entsteht zugleich H_3PO_4, und zwar um so mehr, je konzentrierter die HNO_3 ist. — Neben H_3PO_3 und H_3PO_4 bildet sich auch $H_4P_2O_6$. J. PHILIPP (*Ber.* **16**, (1883) 749: *J. B.* **1883**, 313). — Beim Auflösen von Stahl in HNO_3 wird H_3PO_3 gebildet. A. TAMM (*St. u. Eisen* **7**, 627; *C.-B.* **1887**, 1362). — 3. Bei der Einw. von gewöhnlichem P auf gesättigte $CuSO_4$-Lsgg. bei Luftabschluß. — 4. Bei der Oxydation von H_3PO_2 durch Metalloxyde und -Salze (vgl. S. 107). Der durch H_3PO_2 aus Lsgg. von $PdCl_2$ oder $PdSO_4$ unter H-Entw. ausgeschiedene H-haltige Nd. vermag anscheinend unbegrenzte Mengen von H_3PO_2 in H und H_3PO_3 zu verwandeln. (Vgl. S. 108.) R. ENGEL (*Compt. rend.* **110**, (1890) 786; *C.-B.* **1890** I, 929; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 378). — 5. Bei der Zers. von PCl_3, PBr_3, P_2J_4 oder PJ_3 durch W. oder Verbb., welche die Elemente des W. enthalten. — Die B. aus PCl_3 und H_2O

vollzieht sich nach: a) $PCl_3 + H_2O = POCl_3 + H_2$; b) $POCl_3 + H_2 = PCl_2H.O + HCl$; c) $PCl_2H.O + 2H_2O = H_3PO_3 + 2HCl$. MICHAELIS (*Ber.* 8, (1875) 504; *J. B.* **1875**, 177). A. BESSON (*Compt. rend.* **125**, (1897) 771; *C.-B.* **1898** I, 15). Bei der Zers. von PBr_3 durch wenig W. entwickelt sich HBr-Gas und H_3PO_3 bleibt zurück. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 337; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 165). — Bei der Zers. von PCl_3 durch $H_2C_2O_4$ bildet sich neben kristallisierter H_3PO_3 rasch CO, CO_2 und HCl. HURTZIG u. GEUTHER (*Ann.* **111**, (1859) 170; *J. B.* **1859**, 76). — 6. Gewöhnlicher P, mit konz. H_2SO_4 im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt, bildet H_3PO_3 neben SO_2, welches auf der H_2SO_4 schwimmt. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 163; *J. B.* **1864**, 139). — 7. Bei der Einw. von H_2SO_3 auf PH_3 bei 60° bis 70° nach: a) $2PH_3 + 2H_2SO_3 = 2H_3PO_2 + 2H_2O + 2S$; b) $2H_3PO_2 + H_2SO_3 = 2H_3PO_3 + H_2O + S$. CAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **16**, (1886) 169; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 816; *J. B.* **1886**, 342). — 8. Neben S bei der Einw. von SO_2 auf H_3PO_2 nach: $2H_3PO_2 + SO_2 = 2H_3PO_3 + S$. PONNDORF (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, (1876) II. Suppl. 45; *J. B.* **1876**, 202). ROTHER (*Pharm. J.* [3] **10**, (1879) 286; *J. B.* **1879**, 225). — 9. Neben HPO_3 beim Erwärmen von H_3PO_4 mit PCl_3 nach: $3H_3PO_4 + PCl_3 = 3HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$, oder beim direkten Erwärmen von PCl_3 mit $H_4P_2O_7$ nach: $PCl_3 + 3H_4P_2O_7 = 6HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$ unter gleichzeitiger Abscheidung von etwas rotem Phosphor. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] **8**, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 226). — 10. Bei der Zers. des selbstentzündlichen PH_3. (Vgl. S. 68 ff.) AMATO (*Gazz. chim. ital.* **14**, (1884) 58; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 558). — 11. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf PH_3. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, (1896) 467; *Ber.* **29**, (1896) Ref. 266; *C.-B.* **1896** I, 792). — 12. Läßt man PH_3 und O in möglichst trockenem Zustande und im Verhältnisse von 2 : 3 unter stark vermindertem Drucke zusammentreten, so vereinigen sie sich unter glänzender Lichterscheinung zu H_3PO_3 nach: $2PH_3 + 3O_2 = 2H_3PO_3$. VAN DE STADT (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 322; *Ber.* **27**, (1894) Ref. 187; *C.-B.* **1893** II, 931). — 13. Neben PH_4J beim Erhitzen von gewöhnlichem P mit HJ. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, (1880) 883; *Ber.* **13**, (1880) 2410; *J. B.* **1880**, 272). — 14. Neben nicht selbstentzündlichen PH_3 beim Auflösen von diamidophosphoriger Säure ($P(OH)(NH_2)_2$) in verd. HCl. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*Chem. N.* **64**, (1891) 304; *J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *C.-B.* **1892** I, 147; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 366). — 15. Beim Erhitzen von P_2O mit W. im geschlossenen Rohre auf 100° nach: $P_2O + O_2 + 3H_2O = 2H_3PO_3$. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, (1897) 763; *C.-B.* **1897** I, 962).

III. Darstellung. 1. Aus PCl_3 und H_2O. — a) Man zersetzt PCl_3 durch W. und verjagt die gebildete HCl nebst dem überschüssigen W. durch Abdampfen bei niedriger Temp. H. DAVY. — Statt erst PCl_3 zu bereiten, füllt man einen 3 cm hohen und höchstens 2.5 mm weiten Zylinder zu 1/4 mit P, zu 3/4 mit W., erwärmt ihn bis zum F. des P, leitet langsam Cl-Gas hinzu, welches mit dem P unter Feuerentw. PCl_3 bildet, der dann sofort wieder durch das darüberstehende W. zersetzt wird. Das W. wird, wenn es mit H_3PO_3 gesättigt ist, durch frisches ersetzt und zwar unter Zusatz von P, weil sich sonst bei Ggw. von zu wenig P nicht PCl_3, sondern PCl_5 und aus diesem H_3PO_4 bildet. DROQUET (*J. Chim. méd.* **4**, (1828) 220; *Pogg.* **12**, (1828) 628). — Dieses Verfahren ist ebensowenig zu empfehlen, wie die Oxydation von P durch HNO_3, da auch immer H_3PO_4 gebildet wird, die nur unter großen Schwierigkeiten von der H_3PO_3 getrennt werden kann. CORNE (*J. Pharm. Chim.* [4] **27**, (1878) 100). — b) Man treibt durch PCl_3 bei 60° einen raschen Luftstrom und leitet die so mitgerissenen Dämpfe durch zwei miteinander verbundene Waschflaschen, welche je ungefähr 100 ccm W. von 0° enthalten; unter richtiger Einhaltung der Bedingungen erstarrt der Inhalt der ersten Waschflasche nach ungefähr vier Stunden zu einem festen Kristallbrei, den man mit Hilfe der Saugpumpe

von der Mutterlauge befreit und mehrmals mit geringen Mengen W. von 0° wäscht, um darauf die Kristalle im Vakuum zu trocknen. Die Mutterlauge und ebenso der Inhalt der zweiten Flasche können bei weiteren Darstellungen als erste Vorlage dienen. GROSSHEINTZ (*Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 433; *J. B.* **1877**, 229).

2. Man läßt P bei gewöhnlicher Temp. unter Luftabschluß auf eine durch eingelegte Kristalle gesättigt gehaltene Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ einwirken, wobei sich zunächst metallisches Cu abscheidet, welches später in Kupferphosphid verwandelt wird, fügt, wenn nach Vollendung der Zers. nur noch H_2SO_4 und H_3PO_3 in der Fl. enthalten sind, zu der Hälfte der Fl. genau so viel $Ca(OH)_2$ oder $Ba(OH)_2$, als zur Neutralisation der gesamten H_2SO_4 erforderlich ist, gibt dann die andere Hälfte hinzu, digeriert unter öfterem Umschütteln mehrere Tage und filtriert. SCHIFF (*Ann.* **114**, (1860) 200; *J. B.* **1860**, 70).

3. Man läßt in einer mit Rückflußkühler versehenen Retorte 1 Mol. PCl_3 auf 3 Mol. $H_2C_2O_4$ einwirken und unterstützt, wenn die schon in der Kälte nach: $PCl_3 + 3H_2C_2O_4 = H_3PO_3 + 3CO + 3CO_2 + 3HCl$ heftig verlaufende Rk. nachläßt, die Vollendung derselben durch gelindes Erwärmen im Wasserbade unter Einleiten von CO_2, bis die anfangs schaumige M. sich in eine beim Erkalten erstarrende klare Fl. verwandelt. HURTZIG u. GEUTHER.

Man dampft die Lsg. der Säure schnell ab, am besten in einer Retorte, bis der Rückstand ruhig fließt und schwach nach sich entwickelndem PH_3 zu riechen beginnt, und bringt ihn unter die Glocke einer Luftpumpe, wo er nach einigen Tagen zu einer kristallinischen M. erstarrt, DULONG, WURTZ, oder man kühlt ihn ab. H. DAVY. — Nach H. ROSE erhält man beim Abdampfen einen dicken, nicht kristallisierenden Syrup und aus diesem durch Hinzufügen von etwas W. Kristalle. — RAMMELSBERG (*Pogg.* **131**, (1867) 263 u. 359; **132**, (1867) 481; *J. B.* **1867**, 41) vermutet, daß ein Gehalt von H_3PO_4 in dieser Fl. die Kristallisation verhindert habe. — Wird eine Lsg. der Säure abgedampft, bis die Fl. die Temp. von 180° zeigt, so bildet sie eine dickflüssige M., welche nach einigen Stunden, oft schon nach einigen Minuten vollständig kristallinisch erstarrt. Sehr leicht läßt sich die Kristallisation hervorrufen, wenn man in die abgekühlte Fl. einen Kristall von H_3PO_3 hineinlegt; dann erstarrt die ganze M. sehr schnell und unter Wärmeentw., ebenso wie andere überschmolzene Körper. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 996; *J. B.* **1874**, 115).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Allgemeines.* — Farblose Kristalle, DULONG, WURTZ; nach 3) etwas graue, strahlig kristallinische Masse. HURTZIG u. GEUTHER. — $D.^{21.2}$ (der geschmolzenen Säure): 1.651. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **2**, (1870) 160). — Zerfließen an der Luft, DULONG, WURTZ, und oxydieren sich dabei, aber weit langsamer, als gewöhnlich angenommen wird. WURTZ. — Ll. in W. — Die durch Zerfließen der Kristalle an feuchter Luft gebildete, farblose Fl. übertrifft W. an Konsistenz und spez. Gew.; sie ist in konz. Zustande unter Luftabschluß aufzubewahren. WURTZ.

2. *Thermisches.* — F. 74°, HURTZIG u. GEUTHER; 70.1°, J. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115).

Bildungswärme der kristallisierten Säure (H_3,P,O_3): 227680 cal., der geschmolzenen Säure (H_3,P,O_3): 224610 cal., der wss. Lsg. (H_3,P,O_3, aq.): 227550 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115). — H_3,P,O_3 (krist.): + 227700 cal., (geschmolzen): + 224630 cal., H_3,P,O_3, aq. (gelöst): + 227570 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, (1875) 133; *J. B.* **1875**, 78). — Unter der Annahme von vierwertigem P, dessen Wärmewert bei der geringen Differenz zwischen drei- und fünfwertigen diesem gleich gesetzt werden kann, und einem Wärmewert von —71.228 für eine O-Valenz berechnet sich für H_3PO_3 eine Bildungswärme von 211.755 Kal. Gef. 224.630 Kal. J. CLARK THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, (1907) 145; *C.-B.* **1907** I, 1306).

Schmelzwärme: 7070 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115).

Lösungswärme. — $P_2O_3 + 3H_2O$ mit viel W.: 466 Wärmeeinheiten, $P_2O_3 + 6H_2O$ mit viel W.: 304 Wärmeeinheiten. J. THOMSON (*Pogg.* **88**, (1853) 349; **90**, (1853) 261; *Ann.*

88, (1853) 141; *Pharm. C.-B.* **1853**, 748; *J. B.* **1853**, 33): in 400 Mol. W. annähernd Null für 1 Mol. J. THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 710; *J. B.* **1873**, 68). H_3PO_3, aq., der kristallisierten Säure: —130 cal., der geschmolzenen Säure: 2940 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115). — H_3PO_3, aq. (krist.): —130 cal., (geschmolzen): 2940 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, (1875) 133; *J. B.* **1875**, 77).

Neutralisationswärme nach J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, (1870) 88, 497 u. 530; *Ber.* **3**, (1870) 187; *Z. Chem.* **1870**, 533 u. 700; *C.-B.* **1870**, 193; *J. B.* **1870**, 115):

$2H_3PO_3$, aq. + NaOH, aq. = 149 Kal.,	H_3PO_3, aq. + 1/2NaOH, aq. = 74 Kal.,
H_3PO_3, aq. + NaOH, aq. = 148 Kal.,	H_3PO_3, aq. + NaOH, aq. = 148 Kal.,
$1/2H_3PO_3$, aq. + NaOH, aq. = 142 Kal.,	H_3PO_3, aq. + 2NaOH, aq. = 284 Kal.,
$1/3H_3PO_3$, aq. + NaOH, aq. = 96 Kal.,	H_3PO_3, aq. + 3NaOH, aq. = 289 Kal.

H_3PO_3, aq. + 2NaOH, aq. = 28370 cal. J. THOMSEN (*Pogg.* **143**, (1871) 354 u. 497; *Ber.* **4**, (1871) 308 u. 586; *J. B.* **1871**, 106). — $H_3PO_3 + NaOH = NaH_2PO_3 + H_2O$ (fest) + 25.2 Kal.; $H_3PO_3 + 2NaOH = Na_2HPO_3 + 2H_2O$ (fest) + 41.6 Kal. L. AMAT (*Compt. rend.* **110**, (1890) 191; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 135; *C.-B.* **1890** I, 462). — H_3PO_3 (gelöst) + NaOH (gelöst) = NaH_2PO_3 (gelöst) + H_2O (fl.) + 14.85 Kal. L. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 371; *C.-B.* **1892** I, 147).

Oxydationswärme: 140394 Wärmeeinheiten. FAVRE u. SILBERMANN (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 412; *Ann.* **88**, (1853) 170; *J. B.* **1853**, 24).

Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 2.39°. F. M. RAOULT (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 489); 2.6° bis 3.0°. SVANTE ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 496). Niedrigste Temp. des Kryogens —1.5°; Erstarrungstemp. des Kryohydrats —0.7°. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [2] **6**, (1878) 35; *J. B.* **1878**, 56).

Das kalorische Äqu. der H_3PO_3 verhält sich zu denjenigen von H_3PO_4 und H_3PO_2 wie 2.91 : 4.36 : 1. FAVRE u. SILBERMANN (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 412; *Ann.* **88**, (1853) 170; *J. B.* **1853**, 25).

3. *Elektrisches Verhalten.* — Leitfähigkeit nach W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 456):

v	m_1	m_2	m	log tang m	Differenz
2	28.63	28.62	28.63	9.7371	
4	34.30	34.28	34.29	9.8337	0.0966
8	41.17	41.11	41.14	9.9413	0.1076
16	49.17	49.00	49.09	0.0622	0.1209
32	76.96	56.96	56.96	0.1868	0.1246
64	54.65	64.39	64.52	0.3219	0.1351
128	60.28	70.14	70.21	0.4439	0.1220
256	74.69	74.39	74.54	0.5582	0.1143
512	77.84	77.30	77.57	0.6568	0.0986
1024	79.30	78.92	79.14	0.7158	0.0598
2048	80.00	79.50	79.75		
4096	79.60	78.54	79.07		

Molekulares Leitvermögen bei 25° nach W. OSTWALD (*Allgemeine Chemie, Leipzig* **1893**):

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	129	156	187	222	257	292	318	337	351	358

4. *Optisches Verhalten.* — Brechungsvermögen: n: 26.04, n^2: 15.17. F. ZECCHINI (*Atti dei Linc.* [5] **2**, (1896) I, 31; *C.-B.* **1896** I, 597; *Gazz. chim. ital.* **23**, (1896) I, 97 u. 109; *C.-B.* **1896** I, 716).

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Verhalten beim Erhitzen.* — Die Kristalle oder die hinlänglich konzentrierten Lsgg. zerfallen beim Erhitzen in nicht entzündliches PH_3-Gas und H_3PO_4 nach: $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$. DAVY. VIGIER (*Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 125). — Bildet beim langsamen Erhitzen weiße Nebel von nicht selbstentzündlichem PH_3 und zerfällt bei raschem Erhitzen über ihren F. in P, PH_3 und H_3PO_4. HURTZIG u. GEUTHER. — Die Kristalle geben dabei 77% H_3PO_4 und 23% PH_3 und H_2O. H. DAVY; die syrupdicke Lsg. gibt bei allmählichem Erhitzen 71.62% H_3PO_4, 8.91% PH_3 und 19.47% H_2O, bei raschem stärkeren Erhitzen 68.04% H_3PO_4, 10.27% PH_3 und 21.69% H_2O. H. ROSE.

2. *Gegen Elemente.* — H in statu nascendi bildet PH_3. DUSART (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1126; *J. B.* **1859**, 724). — Br und J bilden, mit kristallisierter H_3PO_3 im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, H_3PO_4. G. GUSTAVSON (*Bull. Acad. Pétersb.* **11**, (1867) 299; *J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 123;

C.-B. **1867**, 350; *Z. Chem.* **1867**, 362; *J. B.* **1867**, 139). — 2 At. Br und 1 Mol. H_3PO_3 geben nach: $H_3PO_3 + 2Br = HPO_3 + 2HBr$ Metaphosphorsäure; 6 At. Br und 4 Mol. H_3PO_3 reagieren aber nach: $4H_3PO_3 + 6Br = 3H_3PO_4 + 3HBr + PBr_3$. Bei Anwendung kleiner Mengen von J findet man unter den Zersetzungsprodd. HPO_3 und P_2J_4; bei Verwendung von mehr als 1 At. J auf 1 Mol. H_3PO_3 bleibt ein Teil von J unangegriffen; bei Verwendung von etwa 1 At. J auf 2 Mol. H_3PO_3 erfolgt Umsetzung nach: $8H_3PO_3 + 5J = 6H_3PO_4 + 2HJ + PH_4J + PJ_2$. Gustavson. — Nach Ordinaire (*Compt. rend.* **64**, (1867) 363; *J. B.* **1867**, 140) bildet sich beim Erhitzen von 4 At. Br mit 1 Mol. H_3PO_3 nicht H_3PO_4, sondern neben HBr eine zerfließliche, kristallinische, in Ae. l. Substanz, wahrscheinlich *monobromphosphorige Säure.* Ähnlich soll trocknes Cl-Gas bei 100° einwirken. — Lsgg. von H_3PO_3 reagieren nur äußerst langsam mit J; neutralisiert man jedoch die sich hierbei bildende HJ mit $NaHCO_3$, so vollzieht sich die Umsetzung innerhalb ein bis zwei Stunden. Rupp u. Finck (*Ber.* **35**, (1902) 3691; *C.-B.* **1902** II, 1432). — Bei Ggw. von W. oxydieren Cl, Br und J die H_3PO_3 zu H_3PO_4. Am schnellsten scheint die Oxydation mit Bromwasser zu geschehen. J. Thomsen (*Ber.* **7**, (1874), 998; *J. B.* **1874**, 998).

3. *Gegen Säuren und deren Anhydride.* — Die wss. Lsg. der Säure bildet beim Erwärmen mit H_2SO_3 Phosphorsäure und H_2S nach: $3H_3PO_3 + H_2SO_3 = 3H_3PO_4 + H_2S$; der H_2S setzt sich mit der noch übrigen H_2SO_3 zu H_2O und S (und Penthathionsäure, Kraut) um. Wöhler (*Ann.* **39**, (1841) 252). — H_3PO_3 bildet mit H_2SO_3 eine Fl., welche Indigolsg. kräftig entfärbt. Schönbein (*J. prakt. Chem.* **61**, (1854) 193; *J. B.* **1853**, 312). — H_2SO_3 reagiert bei 60° bis 70° nach: $2H_3PO_3 + H_2SO_3 = 2H_3PO_4 + S + H_2O$. Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **16**, (1886) 169). — Mischt man die wss. Lsgg. von SO_2 und H_3PO_3, so tritt langsam B. von hydroschwefliger Säure ein, welche der vollständigen Reduktion zu S vorangeht. Maquenne (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 1890) 401; *C.-B.* **1890** I, 850). — Durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 wird H_3PO_3 in H_3PO_4 übergeführt. Wurtz. — H_2SeO_3 und H_2TeO_3 werden zu Se bzw. Te reduziert. A. Gutbier (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 448; *C.-B.* **1904** II, 1480). — HOCl und HNO_3 oxydieren H_3PO_3 zu H_3PO_4; HJO_3 gibt beim Erwärmen J und H_3PO_4. H. Davy. — Erhitzt man eine Mischung von H_3PO_3 und HPO_3 auf etwa 120°, so bildet sich P_4H_2 und $H_4P_2O_7$. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 760; *J. B.* **1886**, 349). — P_4O_6 und H_3PO_3 reagieren beim Erhitzen unter B. von P_4H_2. L. Amat (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 358; *C.-B.* **1891** I, 147).

4. *Gegen die Halogenide des P.* — Bildet mit PCl_3 Phosphorigsäureanhydrid. Nacquet (*Grundz. der mod. Chem. Berlin* **1868**, 218). — Reagiert mit PCl_3 nach: $PCl_3 + 4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + 2P + 3HCl$. Kraut (*Ann.* **158**, (1871) 332). — Erhitzt man kristallisierte H_3PO_3 mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte PCl_3 in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 170°, so verläuft die Rk. nach: $3PCl_3 + 7H_3PO_3 = 4P + 3H_4P_2O_7 + 9HCl$; erhitzt man jedoch nur auf 79°, so bildet sich eine lebhaft gelb gefärbte Verb. P_4HO nach: $11PCl_3 + 27H_3PO_3 = 4P_4HO + 11H_4P_2O_7 + 33HCl$; erhöht man die Temp. auf über 80°, so wird der Körper mehr orangefarben, und bei 100° entsteht roter P nach: $3P_4HO + PCl_3 + 3H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + 3HCl + 13P$. A. Gautier (*Compt. rend.* **76**, (1873) 49 u. 173; *J. B.* **1873**, 223). — Beim Erhitzen einer konz. Lsg. von H_3PO_3 mit PCl_3 bildet sich P_2O (vgl. S. 82) nach: $PCl_3 + H_3PO_3 = 3HCl + P_2O_3$ und: $2P_2O_3 = P_2O + P_2O_5$. A. Besson (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1032; *C.-B.* **1898** I, 176; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, 582; *C.-B.* **1900** II, 364; *Compt. rend.* **132**, 1556; *C.-B.* **1901** II, 263). — PCl_3 reagiert wahrscheinlich in folgenden Phasen: $H_3PO_3 + 2PCl_3 = 3P(OH)Cl_2$; $3P(OH)Cl_2 = 3POCl + 3HCl$; $3POCl = P_2O_3 + PCl_3$; $3H_3PO_3 + P_2O_3 = 3H_3PO_4 + 2P$. Geuther u. Hergt (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. Supplementheft, 104; *J. B.* **1876**, 207). — PCl_5 wirkt nach: $H_3PO_3 + 3PCl_5 =$

$PCl_3 + 3POCl_3 + 3HCl$; PCl_3 reagiert unter B. von gewöhnlichem P und H_4PO_4, welche dann $H_4P_2O_7$ mit der gleichzeitig entstehenden HPO_3 bildet; bei der Einw. von $POCl_3$ verläuft die Rk. nach: $3POCl_3 + 2H_3PO_3 = 3HPO_3 + 2PCl_3 + 3HCl$. GEUTHER. — Durch Einw. von $POCl_2Br$ entsteht nicht PCl_2Br, sondern ein leicht zu trennendes Gemenge von PBr_3 und PCl_3 neben HCl, HPO_3 und H_3PO_4. E. CHAMBON (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. Supplementheft, 92; *J. B.* **1876**, 204).

5. *Gegen Oxyde und Hydroxyde.* — H_3PO_3 bildet mit reinem, in W. aufgeschlämmtem Sb_2O_3 das saure Antimonylphosphit $HPO\langle{}^{OH}_{OSbO}$, mit $Bi(OH)_3$ das neutrale Wismutphosphit $Bi_2(HPO_3)_3$, mit frisch gefälltem $Fe(OH)_3$ das neutrale Ferriphosphit $Fe_2(HPO_3)_3$, mit kolloidalem $Al(OH)_3$ das basische Aluminiumphosphit $2Al(OH)_3.Al_2(HPO_3)_3$. Bei der Einw. von H_3PO_3 auf $Cr(OH)_3$, $Co(OH)_2$ und $Ni(OH)_2$, welche sich leicht in der wss. Lsg. von H_3PO_3 lösen, konnten faßbare Verbb. nicht erhalten werden. GRÜTZNER (*Arch. Pharm.* **235**, (1897) 693; *C.-B.* **1898** I, 708).

6. *Gegen Metallsäuren.* — Bildet mit Wolfram- und Molybdäntrioxyd komplexe Verbindungen. W. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1883) 232; *Am. Chem. J.* **4**, (1883) 377; **5**, (1883) 361 u. 391; *Chem. N.* **48**, (1883) 155; *J. B.* **1883**, 382; *Ber.* **16**, (1883) 3061). (Näheres vgl. bei W und Mo.)

7. *Gegen Salze.* — Chromate, Permanganate, Hypochlorite, Salze des Hg, Au, Ag, überhaupt sämtliche den O leicht abgebenden Stoffe oxydieren H_3PO_3 zu H_3PO_4; dabei werden aus Lsgg. des $AuCl_3$, $AgNO_3$ und $HgCl_2$ die Metalle, wenn $HgCl_2$ im Überschuß vorhanden ist, HgCl gefällt. WURTZ. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152). — $HgCl_2$ reagiert nach: $2HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = 2HgCl + 2HCl + H_3PO_4$. Die Rk. ist eine solche dritter Ordnung, wird aber von schwer zu bestimmenden Faktoren in hohem Grade beeinflußt. C. MONTEMARTINI u. U. EGIDI (*Gazz. chim. ital.* **32**, (1902) II, 182; *C.-B.* **1902** II, 1296). — Die Oxydation von H_3PO_3 durch $KMnO_4$ verläuft um so schneller, je konzentrierter die angewandten Lsgg. sind, je saurer die Fl. und je höher die Temp. ist. Arbeitet man in der Wärme, so können kleine Mengen des Permanganates zersetzt werden. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temp., so kann die Oxydation unvollständig verlaufen. L. AMAT (*Compt. rend.* **111**, (1890) 676; *C.-B.* **1891** I, 13). — Nur unter Einhaltung gewisser Bedingungen läßt sich H_3PO_3 nach: $3H_3PO_3 + 2KMnO_4 = 3H_3PO_4 + 2MnO_2 + K_2O$ durch $KMnO_4$ zu H_3PO_4 quantitativ oxydieren. KÜHLING (*Ber.* **33**, (1900) 2914; *C.-B.* **1900** II, 1132). — Cuprisalze werden bei Überschuß von H_3PO_3 unter B. von Cu_2O entfärbt, bei Überschuß des Cu-Salzes nach: $3H_3PO_3 + CuSO_4 + 3H_2O = 3H_3PO_4 + H_2SO_4 + Cu + 4H$ reduziert. RAMMELSBERG (*Pogg.* **131**, (1867) 263 u. 359; **132**, (1867) 481; *J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 1; *J. B.* **1873**, 226). Versetzt man aber eine 10%ige wss. Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ mit einigen Gramm H_3PO_3, so verursacht NaOH nur eine geringe, vorübergehende Fällung, welche auf weiteren Zusatz von NaOH wieder verschwindet. VANINO (*Pharm. C.-H.* **49**, (1899) 637; *C.-B.* **1899** II, 930). — Überschüssige $AgNO_3$-Lsgg. werden nach: $H_3PO_3 + AgNO_3 + H_2O = Ag + H + HNO_3 + H_3PO_4$ reduziert. RAMMELSBERG. S. auch O. VON DER PFORDTEN (*Ber.* **18**, (1885) 1407; *J. B.* **1885**, 565). — Verhalten gegen Jodate: D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.* **38**, (1899) 201; *C.-B.* **1899** I, 1084).

8. *Gegen organische Verbindungen.* — Bringt man H_3PO_3 unter starker Abkühlung vorsichtig mit C_2H_5OH zusammen, so erhält man bei der Dest. des Gemenges diäthylphosphorige Säure, $P(OH)(OC_2H_5)_2$. THORPE u. NORTH (*Chem. N.* **61**, (1890) 272; *C.-B.* **1890** II, 95; *J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 634; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 635; *C.-B.* **1890** II, 232). — H_3PO_3 löst sich in niederen Alkoholen gut und läßt sich in diesen Lsgg. mit NaOH titrieren; die

Esterifikation verläuft derart, daß sich bald ein Maximum bildet, welches von der Konz. und dem angewandten A. abhängt, worauf die Menge der freien Säure wieder zunimmt. SACHS u. LEVITSKY (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 211; *C.-B.* **1903** II, 22). — Durch anhaltendes Erwärmen mit CH_3COCl auf 120° im geschlossenen Rohre wird sie nach: $2H_3PO_3 + 2CH_3COCl = P_2O_5H_3(C_2H_3O) + C_2H_4O_2 + 2HCl$ zersetzt. MENTSCHUTKIN (*Bull. soc. chim.* [2] **2**, (1864) 122 u. 241; *J. B.* **1864**, 328). — Löst man H_3PO_3 in überschüssigem Essigsäureanhydrid auf und läßt man die Lsg. einige Stunden bei gewöhnlicher Temp. stehen, so scheiden sich farblose Blättchen von monoacetylphosphoriger Säure, $(C_2H_3O)H_2PO_3$, aus. VVEDENSKIJ (*J. russ. phys. Ges.* **20**, (1889) 29; *C.-B.* **1889** I, 273). — Esterifizierung von H_3PO_3 durch Glycerin und Glycol: P. CARRÉ (*Compt. rend.* **133**, (1901) 882; *C.-B.* **1902** I, 100; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 261; *C.-B.* **1902** I, 1048), durch Alkohole: A. SACHS u. N. LEVITSKY (*J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 211; *C.-B.* **1903** II, 122), P. CARRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [8] **5**, (1905) 345; *C.-B.* **1905** II, 390), durch Mannit: P. CARRÉ (*Compt. rend.* **137**, (1903) 517; *C.-B.* **1903** II, 1053).

VI. *Konstitution.* — Nur zwei H-Atome der H_3PO_3 sind durch Metalle vertretbar. WURTZ. — GRAHAM betrachtete die Säure als dreibasisch. — Das dritte H-Atom ist zwar durch A.-Radikale, aber nicht durch Metalle vertretbar; die Formel $P(OH)(OH)_2$ ist daher der Formel H_3PO_3 vorzuziehen. LIEBEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **63**, (1861) 92; *J. B.* **1861**, 111). — Aus dem Verhalten von H_3PO_3 gegen Phosphenyltetrachlorid, wobei $POCl_3$, Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid entstehen, geht hervor, daß die Konstitution der Säure $OPH(OH)_2$ ist. A. MICHAELIS u. J. AMANOFF (*Ber.* **7**, (1874) 1688; *J. B.* **1874**, 226). — Aus den Eigenschaften der organischen Derivate ist zu schließen, daß die H_3PO_3 nicht symmetrisch, $P(OH)_3$, sondern assymmetrisch $OPH(OH)_2$ konstituiert sein dürfte. MICHAELIS (*Ber.* **8**, (1875) 504; *J. B.* **1875**, 177; *Ann.* **181**, (1876) 312; *C.-B.* **1876**, 549; *J. B.* **1876**, 200). MICHAELIS u. BECKER (*Ber.* **30**, (1897) 1003; *C.-B.* **1897** I, 1158). — Bei sämtlichen Versuchen ein Trinatriumsalz darzustellen, wird statt dessen, entgegen den Angaben von C. ZIMMERMANN (*Ber.* **7**, (1874) 289; *J. B.* **1874**, 225), stets das Salz $P(OH)(ONa)_2,5H_2O$ erhalten; die Säure ist also zweibasisch und als $P(OH)(OH)_2$ zu formulieren. L. AMAT (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1351; *J. B.* **1888**, 526; *Compt. rend.* **108**, (1889) 404; *C.-B.* **1889** I, 366).

Bei der H_3PO_3 scheint die Tautomerie schon in den Salzen in Isomerie überzugehen. Das Ba- und Hg-Salz sind, in der Kälte bereitet, „aktiv", indem sie z. B. mit $AgNO_3$ die Aldehydrk. geben, während die bei 100° gefällten Salze inaktiv sind. Die verschiedene Reaktionsfähigkeit bleibt auch in der Lsg. vorhanden. Die aktive Modifikation der Salze hat vielleicht die Formel I, die inaktive die Formel II:

I. $\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!R^{II}$. II. $HO{-}P\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!>\!R^{II}$.

A. HANTZSCH (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 484; *C.-B.* **1902** II, 636). Vgl. auch A. ARBUSOW (*J. russ. phys. Ges.* **38**, (1906) 161, 293 u. 687; *C.-B.* **1906** IIa, 748 u. 750; IIb, 1639). Vgl. ferner unter VIII. Phosphite.

VII. *Physiologisches Verhalten.* — Die Säure ist nicht giftig. H. SCHULZ (*Arch. exp. Path.* **23**, (1887) 150; *J. B.* **1887**, 2346).

VIII. *Phosphite; Phosphorigsaure Salze.* a) *Allgemeines.* — H_3PO_3 bildet mit einigen Basen und Metalloxyden, auf welche sie nicht reduzierend

einwirken kann. Salze. — Die Affinität der H_3PO_3 zu den salzbildenden Basen ist gering; sie hat eine große Neigung, Doppelsalze zu bilden. WURTZ. BERZELIUS hatte die Zus. des Ba- und Pb-Salzes der Säure untersucht und gefunden, daß das Verhältnis des O der Basis zu dem der Säure wie 2 : 3 ist, daß sie aber auch W. enthalten, welches sich ohne Zers. nicht entfernen läßt. ROSE (*Pogg.* **8**, (1826) 205; **9**, (1827) 33, 215) unterschied zwei Reihen von Salzen: die eine $HR^I{}_2PO_3$ (R^I: einwertig) $HR^{II}PO_3$ (R^{II}: zweiwertig), die andere $H_4R^I{}_4P_2O_7$, bzw. $H_4R^{II}{}_2P_2O_7$, deren Wasserstoff sich nicht weiter durch Metall ersetzen lasse, die also auf zwei verschiedene Säuren H_3PO_3 und $H_6P_2O_7$ zurückzuführen sind, was nach RAMMELSBERG (*Monatsber. Berl. Akad.* **1866**, 540) schwer verständlich erscheint, da sämtliche Salze aus der nämlichen Säure darstellbar sind und sich durch keinerlei Reaktionen unterscheiden. — WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* **16**, (1896) 190) stellte die Zus. der kristallisierten Säure zu H_3PO_3 fest und behauptete, daß sämtliche Phosphite nach $R^I{}_2HPO_3$ bzw. $R^IH_2PO_3$ zusammengesetzt seien, ohne aber durch Versuche die Unrichtigkeit der von ROSE für die zweite Reihe angegebenen Formeln zu widerlegen. — Auf Grund einer ausführlichen Arbeit kam dann RAMMELSBERG (*Pogg.* **121**, (1864) 263, 359; *Monatsber. Berl. Akad.* **1866**, 537; **1877**, 211) zu dem Schluß, daß es zwei Reihen von Phosphiten gäbe: die des Ba, Sr, Ca, Mg, Zn und Ni seien $H_4R^{II}{}_2P_2O_7$, die des Pb, Mn, Ca, Co und Cu dagegen $HR^{II}PO_3$, sprach aber schon damals aus, daß unter Umständen auch Salze von Mg und Zn der letzten Art entstehen. Resultate, welche mit den früher von ROSE und BERZELIUS erhaltenen im Einklang stehen. Die Salze $H_4R^{II}{}_2P_2O_7$ konnten als $2HR^{II}PO_3,H_2O$ aufgefaßt werden, doch gelang es RAMMELSBERG nicht, diesen Wassergehalt nachzuweisen und in höherer Temp. zu entfernen. — KRAUT (*Ann.* **177**, (1875) 274) hat gelegentlich einer Untersuchung über die Best. der H_3PO_3 das Baryumphosphit durch PRINTZHORN und PRECHT neu untersuchen lassen und den Grund des Irrtums RAMMELSBERGS und seiner Vorgänger darin erkannt, daß in den untersuchten Phosphiten teilweise Gemenge mit Phosphaten vorgelegen hatten, da die Zus. $HR^{II}PO_3 + HR^{II}PO_4 = H_2R^{II}{}_2P_2O_7$ sich z. B. nur durch ein Minus von 2H von der angenommenen Formel $H_4R^{II}{}_2P_2O_7$ unterscheide. Nachdem RAMMELSBERG (*Monatsber. Berl. Akad.* **1876**, 537) die Resultate KRAUTS bestätigt hatte, herrscht allgemein in Übereinstimmung mit den Ansichten von WURTZ die Anschauung, daß die Säure zwei Reihen von Salzen bildet: Sekundäre oder normale Phosphite, $HR_2{}^IPO_3$ bzw. $HR^{II}PO_3$, und primäre oder saure Phosphite, $H_2R^IPO_3$ bzw. $R^{II}(H_2PO_3)_2$, jene wird also als zweibasisch betrachtet.

Die Untersuchungen RAMMELSBERGS erstreckten sich hauptsächlich auf normale Phosphite. Die Existenz saurer Phosphite hatte bereits ROSE angedeutet, und von WURTZ war ein Calcium- und Natriumsalz der Formel $2R^I{}_2O,7H_2O,3P_2O_3 = H_7R^I{}_2P_3O_9$, sowie Calcium- und Baryumverbb. der Formel $R^{II}(H_2PO_3)_2H_2O$ dargestellt worden. RAMMELSBERG fügte diesen noch die Verb. $H_5R^{II}{}_2P_3O_9$ (R^{II} = Ba und Zn) und $H_6Zn_3P_5O_{15}$ sowie $H_{11}Zn_2P_5O_{15}$ hinzu, d. h. außer den sauren Phosphiten von normaler Zus., $R^{II}(H_2PO_3)_2$, existieren hiernach noch solche, welche sich auf eine Tri- und Pentaphosphorige Säure, $H_9P_3O_9$ und $H_{15}P_5O_{15}$, zurückführen lassen würden. — Die Natur der letztgenannten Verbb. steht noch nicht fest, dagegen ist eine größere Anzahl von primären Phosphiten in der Folge dargestellt worden: Nachdem BERTHELOT (*Compt. rend.* **100**, (1885) 84) erkannt hatte, daß, ähnlich der H_3PO_4 (vgl. JOLY (*Compt. rend.* **94**, (1882) 529), auch eine Lsg. von H_3PO_3 nach Zusatz von einem Mol. Alkali gegen Methylorange, nach demjenigen eines zweiten Mol. gegen Phenolphtalein neutral reagiert, benutzte AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 295, wo die einzelnen Arbeiten, vgl. Litteratur am Kopfe dieses Abschnittes, zusammengefaßt sind) dieses Verhalten zur Darst. von primären Phosphiten $H_2R^IPO_3$ (R^I = Na, K, NH_4, Li, Tl) und $R^{II}(H_2PO_3)_2$ (R^{II} = Sr, Mg, Ca und Ba), deren Existenz demnach für die zweibasische Natur der Säure spricht.

Allerdings wollte ZIMMERMANN (vgl. oben unter II und Bd. II, S. 385) ein Phosphit Na_3PO_3 erhalten haben, indem die ganz konz. Lsg. von Na_2HPO_3 mit einer solchen von 4 Mol. NaOH gemischt und das Ganze mit absol. A. versetzt wurde. Hierbei wurde ein zäher Syrup ausgeschieden, der zwar auch nach wiederholtem Durcharbeiten mit A. im Vakuum nicht kristallisierbar war, jedoch das Verhältnis Na : P = 2.87 : 1 bzw. = 3.01 : 1 ergab. AMAT erhielt jedoch nach diesem Verfahren stets $Na_2HPO_3,5H_2O$, wie es ihm auch nicht gelang, ein tertiäres Ammoniummagnesiumphosphit in stark alkal. Lsg. zu erhalten. Demnach spricht auch dieses Verhalten für die Dibasizität der Säure, welche zudem durch die thermochemischen Untersuchungen THOMSENS und AMATS (vgl. S. 114) bestätigt wird.

Über Isomerie der Salze vgl. oben unter VI.

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Viele Phosphite sind in W. unl., werden jedoch oft l. durch einen Überschuß von Säure. H. ROSE.

c) *Chemisches Verhalten.* α) *An der Luft.* — Die Phosphite nehmen bei gewöhnlicher Temp. aus der Luft keinen O auf. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **1**, (1816) 212).

β) *Beim Erhitzen.* — In der Hitze geben sämtliche Phosphite unter Mitwirkung von Wasser H und Pyrophosphate, weshalb sie beim Erhitzen an der Luft mit Licht- oder mit Flammeerscheinung verbrennen. H. ROSE. Die Mehrzahl der Phosphite liefert hierbei reinen H, z. B. nach: $2BaHPO_3 + H_2O = 2H_2 + Ba_2P_2O_7$; bei einigen ist dem H sehr wenig P beigemengt. Hinlänglich getrocknete Phosphite von Mn oder Pb zerfallen in ein Gemenge von H und PH_3, Phosphat und Pyrophosphat, z. B. nach: $5PbHPO_3 = Pb_3(PO_4)_2 + Pb_2P_2O_7 + PH_3 + H_2$; von dem PH_3 zersetzt sich ein Teil in seine Bestandteile, weshalb auch P sublimiert. H. ROSE. — Außer dem Pyrophosphat bildet sich beim Erhitzen von Phosphiten, die vom Kristallwasser befreit sind, auch das entsprechende Metallphosphid (bei den normalen Phosphiten jedoch nur in geringem Maße), meistens auch eine geringe Menge PH_3. Die in der Regel stattfindende Abscheidung von P rührt wahrscheinlich von der Einw. des H auf das Pyrophosphat her; außerdem wird auch durch Zutritt von Luft zum Glührückstande etwas roter P aus dem Metallphosphide ausgeschieden. RAMMELSBERG.

γ) *Gegen HNO_3, Cl, J, Metalloxyde und Salze.* — HNO_3, Cl-Wasser, mehrere Metalloxyde, welche dabei reduziert werden, und Chlorate, sowie Nitrate, mit denen die Phosphite beim Erhitzen verpuffen, wirken oxydierend und bilden Phosphate. GAY-LUSSAC. — J verhält sich gegen Phosphite wie gegen H_3PO_3. (S. S. 115.) RUPP u. FINCK. — Die Phosphite fällen aus wss. Lsg. von $CuCl_2$, jedoch nur beim Kochen, metallisches Cu, aus $HgCl_2$-Lsg. HgCl, aus $AgNO_3$-Lsgg. in der Kälte braunschwarzgefärbtes, beim Kochen schwarzgefärbtes Ag, aus Lsgg. von $AuCl_3$ metallisches Au. Die wss. Lsgg. der Phosphite fällen Lsgg. von $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$, sowie von Salzen der Erdalkalien, Erden und Schwermetallen (am leichtesten Pb-Salze) teils schon in der Kälte, teils, besonders bei größerer Verdünnung, erst beim Erwärmen. Sie scheiden aus einem hinreichend verd. Gemisch von $MgSO_4,7H_2O$ mit NH_4Cl und NH_3 keinen Nd. aus. (Unterschied von Phosphaten.) H. ROSE.

δ) *Gegen KOH.* — Phosphite verändern sich nicht beim Kochen mit KOH und entwickeln keinen Wasserstoff. H. ROSE.

IX. *Nachweis und Bestimmung.* α) *Nachweis.* — Durch Reduktion zu PH_3: SCHERER (*Ann.* **112**, (1859) 214; *C.-B.* **1860**, 122; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 255; *J. B.* **1859**, 601); C. HERZOG (*Arch. Pharm.* [2] **101**, (1859) 138; *J. B.* **1859**, 663). — Neben H_3PO_4: H. HAGER (*Pharm. C.-H.* **11**, (1872) 489; *J. B.* **1872**, 900; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 461).

β) *Bestimmung.* — Vgl. K. KRAUT u. H. PRECHT (*Ann.* **177**, (1875) 274; *J. B.* **1875**, 927); ALLEN (*Pharm. Trans.* [3] **985**, (1889) 902; *C.-B.* **1889** II, 53); J. KÜHLING (*Ber.* **33**, (1900) 2914; *C.-B.* **1900** II, 1132); E. RUPP u. A. FINCK (*Ber.* **35**, (1902) 3691; *C.-B.* **1902** II, 1432).

X. *Zusammensetzung.* — Ber. 32.53% H_2O, gef. in der kristallisierten Säure 32.03, 32.53, 32.18%. WURTZ. — ROSE fand in der syrupförmigen Säure 27.54% Wasser. — Ber. 67.07% P_2O_3, 32.93% H_2O; gef. 67.36%. HURTZIG u. GEUTHER.

C. Pyrophosphorige Säure. $H_4P_2O_5$.

Nach AMAT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1056; *C.-B.* **1889** II, 19; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 438; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 355; *C.-B.* **1892** I, 147) verlieren die sekundären Phosphite beim Erhitzen W. und gehen in Pyrophosphite, Salze einer besonderen Säure $H_4P_2O_5$, über, die demnach zu der H_3PO_3 genau in dem Verhältnis der $H_4P_2O_7$ zur H_3PO_4 steht. — Um die sehr unbeständige wss. Lsg. der pyrophosphorigen Säure zu erhalten, muß man bei möglichst niedriger Temp. und in verd. Lsg. das Ba-Salz

durch die äquivalente Menge verd. H_2SO_4 zersetzt; trotzdem enthält die von dem $BaSO_4$ rasch abfiltrierte Lsg. gewöhnlich größere Mengen von H_3PO_3 neben $H_4P_2O_5$ und die Menge der ersteren vermehrt sich beim Stehen, bis die letztere ganz verschwunden ist. — Zersetzungswärme: $H_4P_2O_5$ (gelöst) + H_2O (fl.) = $2H_3PO_3$ (gelöst) .... + 4.9 Kal. — Neutralisationswärme: $H_4P_2O_5$ (gelöst) + 2NaOH (gelöst) = $Na_2H_2P_2O_5$ (gelöst) + $2H_2O$ (fl.) .... + 28.6 Kal. L. AMAT.

Das Natriumpyrophosphit wird von AMAT näher beschrieben (vgl II, 1, 386), die Existenz von Pyrophosphiten des K, Tl, Ca, Sr und Pb erwähnt. Die Lsgg. der Pyrophosphite halten sich nicht unbestimmte Zeit, sondern nehmen W. auf und verwandeln sich in saure Phosphite nach: $Na_2H_2P_2O_5$ + H_2O = 2POH(ONa)(OH). Eine wss. Lsg. von $Na_2H_2P_2O_5$ verwandelt sich um so schneller in saures Phosphit, je konz. mitunter die Lsg. und je höher die Temp. ist; namentlich beschleunigt auch die Anwesenheit einer Säure, z. B. von H_2SO_4, die Umwandlung außerordentlich. Nimmt man viel Säure, so erfolgt diese Umwandlung augenblicklich, nimmt man weniger, so tritt der Einfluß auf dieselbe mehr hervor. — Die übrigen Phosphite scheinen sich wie das Na-Salz zu verhalten, nur ist ihre Entwässerung viel schwieriger und man muß sie im trockenen Vakuum möglichst hoch erhitzen. — Aus den thermischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Lsg. der Pyrophosphite mit denen der sauren Phosphite nicht identisch sind. L. AMAT (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1400; **108**, (1889) 1056; **110**, (1890) 191).

D. Unterphosphorsäure. $H_4P_2O_6$ bzw. H_2PO_3.

THEODOR SALZER. *Ann.* **187**, (1877) 322; *J. B.* **1877**, 229. — *Ann.* **194**, (1878) 28; *J. B.* **1878**, 224. — *Pharm. Ztg.* **1881**, Nr. 2 u. 49; *J. B.* **1881**, 191. — *Ann.* **211**, (1882) 1; *J. B.* **1882**, 245. — *Ann.* **232**, (1886) 114; *J. B.* **1886**, 351.
A. JOLY. *Compt. rend.* **101**, (1885) 1058 u. 1150; *J. B.* **1885**, 432 u. 433; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 9. — *Compt. rend.* **102**, (1886) 110, 259, 760 u. 1065; *J. B.* **1886**, 347, 207, 348 u. 349; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 94, 131, 290 u. 386.
J. CORNE. *J. Pharm. Chim.* [5] **6**, (1882) 123; *J. B.* **1882**, 246, 2.
J. PHILIPP. *Ber.* **16**, (1883) 749; *J. B.* **1883**, 313.
A. SÄNGER. *Ann.* **232**, (1886) 14; *J. B.* **1886**. 345.

I. *Geschichte.* — Die Säure wurde 1877 als Bestandteil der sog. PELLETIER'schen phosphorigen Säure von SALZER entdeckt, der auch eine große Reihe von Salzen darstellt. Weitere Darstellungsmethoden der Säure bzw. ihrer Salze rühren von CORNE (1882), PHILIPP (1883) und SÄNGER (1886) her. JOLY untersuchte 1885/86 besonders die Hydrate. Weitere Arbeiten über die Salze rühren von RAMMELSBERG, DRAWE sowie von BANSA her.

II. *Bildung.* — Bei der langsamen Oxydation des P an der Luft bei Ggw. von Wasser, PELLETIER (*Crell. Ann.* **1796** II, 447), BUCHHOLZ, THÉNARD (*Ann. Chim.* **85**, (1813) 336), DULONG (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1846) 141), A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 55), TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 322; *J. B.* **1877**, 229). — Die auf diesem Wege entstehende saure Fl wurde früher *Pelletiers phosphorige Säure, auch Unterphosphorsäure* genannt. Ältere Angaben von PELLETIER, BUCHHOLZ und VOGEL über die Darst. vgl. unter III, 1. — TRENARD und DULONG fanden in der Fl. ziemlich übereinstimmend 47 bzw. 47.85% P und 53 bzw. 52.15% O, auch gibt letzterer an, daß sie immer gleichmäßig zusammengesetzt sei, während PAGELS (*J. prakt. Chem.* **69**, 24; *J. B.* **1856**, 281) die Ansicht aussprach, daß das Prod. wechselnde Mengen von H_3PO_3 und H_3PO_4 enthalte, als deren Gemisch sie betrachtet wurde bis SALZER ihre wahre Natur erkannte. — Die Oxydation des P wird dadurch erheblich gefördert, daß man größere Mengen davon in demselben Raume der Einw. von Luft und W. überläßt; die B. der $H_4P_2O_6$ schreitet dabei mit jener von H_3PO_3 und H_3PO_4 bis zu der Konz. der Fl., bei welcher sie nicht mehr gebildet werden kann, in einem bestimmten Verhältnisse fort. Nur ungefähr der 15. Teil

des P wird in $H_4P_2O_6$, weitaus der größte Teil in H_3PO_4 übergeführt TH. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 28; *J. B.* **1878**, 224). — Im Sommer geht die Oxydation des P sehr schnell, gewöhnlich schon im Verlaufe von 48 Stunden vor sich; im Winter dauert sie etwas länger, und zwar geht im Sommer $^1/_{10}$, im Winter $^1/_7$ bis $^1/_8$ des oxydierten P in $H_4P_2O_6$ über. A. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1058) *J. B.* **1885**, 432; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 9). — Weitere Angaben vgl. unter III.

2. Bei längerer Einw. von Luft auf H_3PO_3. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 324). — 3. Neben NH_3, H_3PO_4 und H_3PO_3 bei der Oxydation von P mit $Cu(NO_3)_2$. J. CORNE (*J. Pharm. Chim.* [5] **6**, (1882) 123; *J. B.* **1882**, 246; *C.-B.* **1882**, 611). — 4. Neben H_3PO_4 und etwas H_3PO_3 beim Erwärmen von P mit verd. HNO_3 bei Ggw. von $AgNO_3$. J. PHILIPP (*Ber.* **16**, (1883) 749; *J. B.* **1883**, 313). — 5. Bei der Einw. von $AgNO_3$ auf H_3PO_3 in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lsg. bei gewöhnlicher Temp. nach: $8AgNO_3 + 2H_3PO_3 + H_2O + 8NH_3 = Ag_4O + Ag_4P_2O_6 + 8NH_4NO_3$. Das entstandene Ag_4O zerfällt aber äußerst schnell, vornehmlich bei Ggw. von überschüssigem NH_3 oder beim Erwärmen und bewirkt eine weitere Oxydation von $H_4P_2O_6$ zu H_3PO_4. A. SÄNGER (*Ann.* **232**, (1886) 14; *J. B.* **1886**, 345).

III. *Darstellung.* a) *Der Rohsäure und der Salze, aus denen sie gewonnen werden kann.* — 1. α) Man bringt einzelne P-Stangen in 0.012 m lange unten und oben offene, unten jedoch trichterförmig zugespitzte Glasröhren, die sich in einem Trichter befinden; der Trichter steckt in einer Flasche, die auf einem, W. enthaltenden Teller steht; das Ganze ist mit einer Glasglocke bedeckt, jedoch so, daß äußere Luft, die keine zu hohe Temp. haben darf, wenn nicht Schmelzen und Entzündung des P erfolgen soll, hinzutreten kann. Die sich in der Flasche sammelnde Säure beträgt das Dreifache vom angewandten P; sie läßt sich durch gelindes Abdampfen konzentrieren. PELLETIER. — Man legt die P-Stücke auf den höheren Teil einer flachen, geneigten Schale und stellt diese in den Keller bei höchstens 10° so, daß die gebildete Säure, die mehr als das Fünffache des P beträgt, in den niedrigen Teil abfließt. BUCHHOLZ. — As-haltiger P liefert eine mit As_2O_3 verunreinigte Säure, die sogleich durch H_2S gefällt wird, mit Zn und HCl sofort AsH_3 entwickelt, und die beim Erhitzen für sich bis zur Entw. von PH_3 schwarze Metallblättchen von As ausscheidet. A. VOGEL. — Der saure Syrup enthält H_3PO_3, H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$; die PELLETIER'sche Säure ist also mit $H_4P_2O_6$ nicht direkt identisch, doch läßt sich $H_4P_2O_6$ leicht aus dem Gemenge in Form des verhältnismäßig wl. Na-Salzes isolieren. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 324). — β) Man bringt in 150 ccm enthaltende Flaschen mit weitem Halse zwei P-Stangen und läßt sie zum Teil in W. tauchen; nach der Vollendung der Rk. sättigt man die sauer reagirende Fl. beim Kp. mit trockenem Na_2CO_3, bis eine herausgenommene Probe Tropäolinlsg. nicht mehr rot färbt und konz. auf $^2/_3$ des Vol., worauf das Na-Salz beim Erkalten auskristallisiert, das man mit k. W. wäscht und aus wenig h. W. umkristallisiert. A. JOLY.

2. In ein 8 bis 10 cm hohes und 4 bis 5 cm weites Glas, dessen Hals mit einer Schnur umbunden ist, bringt man eine 6 bis 8 cm lange P-Stange hinein und gießt soviel dest. W. hinzu, daß der P noch etwa 2 cm über die Wasserfläche hervorragt. Etwa sechs so vorbereitete Gläschen stellt man in einen entsprechend geräumigen, steinernen Topf, in welchem sich etwas W. befindet, und bedeckt ihn mit einer Glasplatte, so daß durch die überhängenden Schnüre ein etwa ein mm breiter Zwischenraum bedingt und der Luftzutritt in geeigneter Weise geregelt ist; stellt man nun den Topf an einen kühlen Ort, so geht die Oxydation ziemlich rasch von statten, ohne bis zur Entzündung des P gesteigert zu werden; eine etwa doch eintretende Entzündung kann unter den gegebenen Verhältnissen niemals einen größeren Umfang annehmen. Nach etwa zwei Tagen nimmt man die Gläser an den Schnüren aus dem Topfe heraus, gießt die Fl. ab und gibt eine der Größe

der P-Stangen angemessene Menge W. zu; das Verfahren wird solange wiederholt, bis man die gewünschte Menge Rohsäure erhalten hat. TH. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 2; *J. B.* **1882**, 82). — Die Ausbeute wird besser, wenn man an Stelle von W. eine Natriumacetatlsg anwendet: P-Stangen werden in Fläschchen von 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gebracht und soviel 25%ige Natriumacetatlsg. hinzugefügt, daß der P ein cm herausragt. An Bindfäden, welche um die weiten Hälse der Fläschchen geschlungen sind, werden sie zu 5 bis 8 in irdene Töpfe gestellt; die freien Enden der Bindfäden fallen über den Rand des Topfes, welcher mit einer Glasplatte bedeckt wird. Der hierdurch hergestellte Abstand von 1 bis 2 mm zwischen Topf und Glasplatte gestattet der für die Oxydation des P nötigen Luftmenge den Zutritt und reguliert denselben so, daß eine Entzündung des P vermieden wird. P. DRAWE (*Ber.* **21**, (1888) 3401; *C.-B.* **1889** I, 179). — Hat man größere Mengen darzustellen, so erweist sich die etwa wöchentlich wiederkehrende Neubeschickung des App. als recht lästig und zeitraubend; man verfährt daher besser, wie folgt: Man durchbohrt 5 bis 6 cm lange P-Stangen unter W. der Länge nach mit Hilfe einer langen, starken Stopfnadel, was ohne Schwierigkeit gelingt, wenn der P einige Zeit in W. von gegen 40° gelegen hat, und zieht durch die P-Stangen Bindfäden, deren eines Ende durch Knoten gegen Durchgleiten gesichert ist. Die freien Enden der Bindfäden führt man von innen nach außen durch die Löcher eines schwach konischen Porzellangefäßes mit siebartig durchlöchertem Boden und umgelegtem Rande und auf der anderen Seite durch kleine Korkstopfen, so daß die Fäden von denselben in jeder Lage festgehalten werden, aber doch hin und herbewegt werden können. 20 P-Stangen werden derart an einem Porzellanstücke befestigt und die übrigen Löcher des letzteren bis auf etwa 10 bis 15, welche der Luft Zutritt gewähren sollen, verstopft. Das Ganze wird nun auf ein, ca. 1 l 25%ige Natriumacetatlsg. enthaltendes, cylindrisches Glasgefäß von etwa demselben Durchmesser, wie das Porzellangefäß gestülpt, und die Bindfäden werden soweit durch die Korkstopfen gezogen, daß jede P-Stange etwa 1 cm aus der Fl. hervorragt. Ist der App. einmal in dieser Weise hergerichtet, so hat man, wenn der P bis auf den Spiegel der Fl. oxydiert und der Boden des Gefäßes mit einer Salzkruste bedeckt ist, das Porzellangefäß mit den daran hängenden P-Stangen nur auf ein anderes, ähnliches, 1 l Natriumacetatlsg. enthaltendes Gefäß zu setzen und abermals die Fäden soweit hervorzuziehen, daß jede P-Stange 1 cm aus der Fl. herausragt. So geht die Oxydation des P sehr rasch vor sich; eine Selbstentzündung des P tritt, wenn der App. in einem kühlen Raum steht, niemals ein, da sich der App. von vornherein so stark mit weißen Dämpfen füllt, daß die Entzündung unmöglich gemacht ist. C. BANSA (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 128; *C.-B.* **1894** I, 816). — 6 bis 7 cm lange Stangen von gewöhnlichem P werden mit Hilfe einer Stricknadel in W. von 41° bis 42° der Länge nach durchbohrt und mittels dieser Durchbohrung durch einen Bindfaden an einem dicken Pappdeckel befestigt, der ein weites, 2 l fassendes Becherglas bedeckt. 15 bis 20 derartig befestigter Stangen werden soweit in eine 25%ige, in dem Becherglase befindliche Lsg. von Natriumacetat hineingetaucht, daß sie höchstens 1½ cm über dem Spiegel der Fl. hervorragen. Darauf wird der Pappdeckel durch Wattebausche an den Rändern so gedichtet, daß nur eine sehr geringe Luftmenge in das Becherglas eintreten kann, und das Ganze an einen Ort gestellt, an dem höchstens eine Temp. von 6° bis 8° herrscht. Sind die über der Fl. hervorragenden Enden der P-Stangen fortoxydiert, so werden die Stangen mit Hilfe der Bindfäden wieder gehoben. So kristallisieren in 6 bis 8 Tagen große Mengen des Na-Salzes aus und aus der Mutterlauge werden durch Eindampfen weitere Mengen erhalten. A. ROSENHEIM, W. STADLER u. F. JACOBSOHN (*Ber.* **39**, (1906) 2838; *C.-B.* **1906** II b, 1302).

3. Ein Ballon von 3 Liter Inhalt wird mit einem durchbohrten Korke verschlossen, in welchem eine rechtwinklig umgebogene Glasröhre steckt. Man füllt den Ballon zur Hälfte mit einer Lsg. von $Cu(NO_3)_2$, erhalten durch Auflösung von Cu-Drehspänen in HNO_3. Zu dieser Lsg. setzt man 30 bis 40 g P und verschließt den Ballon, welchen man bis an den Hals in W. taucht. Dieses wird allmählich bis zum Kp. erhitzt. Der P bedeckt sich bald mit einer Schicht von Cu und Kupferphosphid; bei 70° wird er an der Oberfläche flüssig und verbrennt auf Kosten des im Ballon enthaltenen O. Jetzt geht die Zers. des $Cu(NO_3)_2$ unter Entw. von NO_2 vor sich. Man setzt von Zeit zu Zeit 10 g P hinzu, bis die blaugefärbte Fl. vollständig entfärbt ist. Man filtriert und sättigt zur Hälfte mit Na_2CO_3, worauf sich das Na-Salz

abscheidet. J. CORNE. — Kritik der Methode bei DRAWE (*Dissertation Rostock* **1888**, 17).

4. In die Lsg. von 6 g $AgNO_3$ in 100 ccm HNO_3, D. 1.2, und 100 ccm W., welche in einem sehr geräumigen Becherglase oder Kolben, dessen Öffnung zweckmäßig noch durch einen aufgesetzten kleinen Trichter verengt ist, stark erwärmt werden, wird ein Stück P von 8 bis 9 g Gew. eingetragen. Sobald die eintretende heftige Rk. nachgelassen hat, wird das Gefäß vom Wasserbade heruntergenommen und die Fl. nach dem Erkalten vom überschüssigen P abfiltriert, indem man den, meist mit etwas Silbersubphosphat behafteten P durch kurzes Erwärmen mit HNO_3 reinigt. Man fällt das Salz aus der Lsg. durch $AgNO_3$ und kristallisiert es aus HNO_3 enthaltender $AgNO_3$-Lsg. um. J. PHILIPP.

5. In eine eisgekühlte Lsg. von 1.5725 g H_3PO_3 gießt man schnell eine eiskalte Lsg. von 13 g $AgNO_3$ und 14.5 g NH_3, D. 0.91, ein; nach dem Filtrieren neutralisiert man die Fl. mit verd. HNO_3, löst den sich bildenden Nd. von $Ag_4P_2O_6$ in NH_3 und fällt nach dem Filtrieren abermals mit HNO_3, um dann das Salz mit H_2S zu zerlegen. A. SÄNGER.

b) *Der reinen Säure.* — 1. Reine $H_4P_2O_6$ wird am besten aus dem frisch gefällten, in W. suspendierten reinen Pb-Salze durch Behandlung mit H_2S dargestellt, da aus dem Filtrat H_2S durch Aufkochen leicht entfernt werden kann. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 324). — Diese Methode ist sehr unangenehm und langwierig, weil das Pb-Salz sehr rasch zu Boden sinkt und dadurch der Einw. des H_2S entzogen wird. Es dürfte deshalb zu empfehlen sein, für die Zersetzung eine geeignete Rührvorrichtung zu benutzen. TH. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 3). Vgl. auch N. PARRAVANO u. C. MARINI (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 203; *C.-B.* **1906** II b, 1159).

2. 16.65 g des sauren Baryumsalzes werden äußerst fein zerrieben und durch allmählichen Zusatz von 100 ccm n.-H_2SO_4 in ein Glas geschlämmt, welches man an einem kühlen Orte einen Tag oder solange unter öfterem Umschütteln stehen läßt, bis eine herausgenommene Probe frei von H_2SO_4 ist. TH. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 4); A. SÄNGER. — Man hat bei der Zers. des Ba-Salzes jede Erwärmung möglichst zu vermeiden, k. zu filtrieren und auszuwaschen und das Filtrat ausschließlich im Vakuum einzudunsten. A. JOLY (*Compt. rend.* **102**, (1886) 110; *J. B.* **1886**, 347; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 94).

3. Man vermischt eine k. Lsg. des sauren Natriumsalzes mit soviel $BaCO_3$, als hinreicht, um den vierten Teil der gesamten Säure zu neutralisieren, reinigt das sich beim Erkalten lediglich ausscheidende $BaH_2P_2O_6,2H_2O$ nach dem Auswaschen mit W. durch Umkristallisieren aus sehr verd. HNO_3, zersetzt das trockene Salz mit der äquivalenten Menge verd. H_2SO_4 nach 2) und filtriert die Lsg. der Säure nach ein bis zwei Tagen ab. A. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1148; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 9; *J. B.* **1885**, 433).

IV. *Hydrate der Unterphosphorsäure.* a) $H_4P_2O_6,2H_2O=P_2O_4,4H_2O$. — Wenn die Zus. der Lsg. der $H_4P_2O_6$ nahezu der Formel $P_2O_4,6H_2O$ entspricht, scheiden sich im trockenen Vakuum Kristalle dieses Hydrates ab. A. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1150; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 9; *J. B.* **1885**, 433). — Vierseitige, rektanguläre, wahrscheinlich orthorhombische, manchmal sehr große Tafeln; leicht zerfließlich und ll. in der geringsten Menge Wasser. JOLY. — Verliert im trockenen Vakuum W., ohne jedoch zu effloreszieren, verflüssigt sich zum Teil und verwandelt sich in $H_4P_2O_6$. — Verflüssigt sich gegen 62° bis 62.5°; das überschmolzene Prod. setzt beim Erkalten kleine, schneeartige Kristalle ab, welche wahrscheinlich aus $H_4P_2O_6$ bestehen. Bewahrt man die Kristalle unter einer Glocke über H_2SO_4 auf, so verwittern sie etwas und ihr F. sinkt auf 55°, denjenigen von $H_4P_2O_6$, herab. — Beim Auf-

bewahren unter Ausschluß von Feuchtigkeit vollkommen beständig; zersetzt sich mit W. leicht in H_3PO_3 und H_3PO_4. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 110; *J. B.* **1886**, 347; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 94). — Bringt man die Kristalle rasch auf eine Temp., die wenig über dem F. (62°) liegt, so verflüssigen sie sich schnell, und es findet beim Erkalten wieder vollständiges Festwerden statt. Hält man jedoch diese Temp. einige Zeit lang konstant, so zeigt eine kleine Steigerung der Temp. in der geschmolzenen M. eine allmähliche Zers. an; die Fl. kristallisiert beim Erkalten nicht mehr vollständig und der fl. gebliebene Teil zeigt die Rkk. der H_3PO_3. Die Zers. erfolgt viel langsamer als die von $H_4P_2O_6$. Neben H_3PO_3 wird H_3PO_4 gebildet. Erhöht man die Temp. über 100°, so entweicht W. und gegen 180° entwickelt sich nicht selbstentzündliches PH_3-Gas. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1065: *J. B.* **1886**, 349;

Schmelzwärme —4.4 Kal.; Lösungswärme des kristallisierten Hydrates —1.1 Kal., des überschmolzenen —4.4 Kal. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 259; *J. B.* **1886**, 207; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 131).

b) $H_4P_2O_6,H_2O = P_2O_4,3H_2O$. — Man konz. die reine wss. Lsg. der Säure erst bei einer Temp. bis zu 40° und später, bevor noch H_3PO_3 nachweisbar ist, über konz. H_2SO_4 im Vakuum. Nach mehreren Wochen bilden sich in der syrupdicken, etwas dunkelgefärbten Fl. weiße, würfelförmige Kristalle. — Beginnt bei 79.5° zu schmelzen und ist bei 81.5° vollständig geschmolzen. Bei einer nochmaligen Bestimmung der schon einmal verwandten Sbst. lag der F. bei 70°. — Das geschmolzenen Prod. kristallisiert auch beim Abkühlen nicht wieder, sondern bleibt eine amorphe durchsichtige Masse. — Die von den Kristallen übriggebliebene Mutterlauge verhält sich wie ein Gemisch von H_3PO_3 und H_3PO_4. A. Sänger (*Ann.* **232**, (1886) 40; *J. B.* **1886**, 346). — Ein Prod. $P_2O_4,3H_2O$ ist keine einheitliche chemische Verb., sondern ein partiell entwässertes $P_2O_4,4H_2O$ oder ein Gemenge von diesem mit $P_2O_4,2H_2O$. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1065; *J. B.* **1886**, 350: *Ber.* **19**, (1886) Ref. 386).

c) $H_4P_2O_6 = P_2O_4,2H_2O$. — Die Kristalle von a) verlieren im trockenen Vakuum W. und verwandeln sich nach und nach in das normale Hydrat $H_4P_2O_6$. — Kleine, äußerst zerfließliche Kristalle; schmelzen bei 55° zu einer farblosen Fl., die in Berührung mit einem Fragmente der ursprünglichen Kristalle wieder vollständig erstarrt. — Zersetzt sich beim Erhitzen bei etwa 70° unter beträchtlicher Wärmeentw. in ein Gemenge von H_3PO_3 und HPO_3. — Beim Aufbewahren unter Ausschluß von Feuchtigkeit vollkommen beständig; zersetzt sich bei Ggw. von W. leicht in H_3PO_3 und H_3PO_4. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 110; *J. B.* **1886**, 347; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 94). — Das reine Prod. schmilzt erst bei 70°. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 259; *J. B.* **1886**, 207; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 131). — Erhitzt man das Prod. auf 70°, so verflüssigt es sich plötzlich unter starker Wärmeentw. bis zu 99.5°, zu einem farblosen oder schwach gelblich gefärbten Syrup, der sich in W. unter Wärmeentw. löst. Bei dieser Umwandlung tritt keine Gewichtsveränderung ein und die Lsg. enthält H_3PO_3 und H_3PO_4; die zuerst — nach: $H_4P_2O_6 = H_3PO_3 + HPO_3$ — gebildete HPO_3 geht also sofort mit W. in H_3PO_4 über. Der Syrup wird gegen 120° trübe, entwickelt selbstentzündichen PH_3, scheidet einen gelben Nd. von P_4H_2 ab und hinterläßt außer wenig H_3PO_3 einen Rückstand von $H_4P_2O_7$. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 760; *J. B.* **1886**, 348; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 290).

Lösungswärme = + 3.85 Kal. A. Joly (*Compt. rend.* **102**, (1886) 259; *J. B.* **1886**, 207; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 131).

V. *Wässerige Lösung.* a) *Allgemeines.* — Die konz. Lsg. bildet einen schweren, klebrigen Syrup, von schwachem Knoblauchgeruch und sehr saurem Geschmack, entwickelt beim Erhitzen PH_3 und verbindet sich unter Wärmeentw. mit größeren Mengen Wasser, PELLETIER, BUCHHOLZ. — Die bei der langsamen Verbrennung des P an feuchter Luft entstehende sauer reagierende Fl. enthält außer kleinen Spuren von HNO_3 auch deutlich erkennbare Mengen von ozonisiertem O; der Gehalt an letzterem verschwindet bei längerem Stehen der Fl., schneller beim Erhitzen, unter dem Einfluße des Lichts oder beim Schütteln mit Pt-Mohr oder mit leicht oxydierbaren Substanzen. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **99**, (1856) 473; *J. B.* **1856**, 281). — Die durch Zers. des reinen Pb-Salzes erhaltene Lsg. ist eine stark saure, farb- und geruchlose Fl., welche an der Luft vollkommen beständig ist und ohne Nachteil längere Zeit gekocht werden kann; will man sie jedoch bis zur Syrupkonsistenz eindampfen, so darf gegen das Ende nur eine möglichst niedere Temp. (ca. 30°) angewandt werden, da sonst Zers. stattfindet. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 325). — Die wss. Lsg. zerfällt schon beim Aufbewahren oder beim Verdunsten auch bei gewöhnlicher Temp. in H_3PO_3 und $H_4P_2O_7$. Eine Rohsäure, die 5% $H_4P_2O_6$ enthalten hatte, enthielt nach dreijährigem Aufbewahren keine Spur von $H_4P_2O_6$ mehr. TH. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 1). Die Zers. verläuft ziemlich sicher schon von Anfang an nach: $H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$. A. SÄNGER. $H_4P_2O_7$ ist darin durch Darst. des Na-Salzes nachgewiesen. TH. SALZER (*Ann.* **232**, (1886) 114; *J. B.* **1886**, 351). — Die wss. Lsg. scheidet im trockenen Vakuum das Hydrat $H_4P_2O_6,2H_2O$ (s. dieses) ab. A. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1150; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 9; *J. B.* **1885**, 433). — Die zuerst bei 40° und dann im Vakuum über konz. H_2SO_4 eingedunstete Lsg. liefert das Hydrat $H_4P_2O_6,H_2O$ (s. dieses). A. SÄNGER. — Die Säure ist in Lsg. in die Ionen H^+, H^+ und $H_2P_2O_6^{--}$ gespalten. N. PARRAVANO u. C. MARINI (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 305; *C.-B.* **1906** II b, 1712).

Von Rohsäuren der verschiedensten Darstellungsweisen enthält je 100 ccm nach TH. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 28):

Von D.	1.10	1.15	1.20	1.25
g PO_4	2.0	3.2	4.4	5.6

Reine $H_4P_2O_6$ enthält:

bei D.	1.036	1.122
% PO_4	4.1	12.3

Beim Absättigen der wss. Lsg. der Säure mit NaOH bei 10° bis 11° entwickelt nach A. JOLY (*Compt. rend.* **102**, (1886) 259; *J. B.* **1886**, 207; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 131):

1/2 Äq. NaOH	= 7.570 Kal.
1 " "	= 15.050 Kal.
1 1/2 " "	= 21.360 Kal.
2 " "	= 27.110 Kal.
3 " "	= 27.650 Kal.

b) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zerfällt beim Erhitzen in H_3PO_4 und H_3PO_3, welche letztere sich weiter unter Entw. von PH_3 zersetzt. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 325).

c) *Gegen Elemente.* — H in statu nascendi, aus Zn und H_2SO_4 bereitet, ist ohne Einw. auf die wss. Lsg. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 327). — Die Halogene verändern die freie Säure, wenigstens bei Atmosphärendruck, nicht. TH. SALZER (*Ann.* **232**, (1886) 115).

d) *Gegen Säuren.* — Die wss. Lsg. wird auch von konz. Säure in der Kälte nicht verändert. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 325). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren findet Spaltung in H_3PO_3 und $H_4P_2O_7$ statt, von welch letzterer der größte Teil in H_3PO_4 übergeführt wird. TH. SALZER (*Ann.* **211**,

(1882) 8). Verd. HNO_3 wirkt auf die verd. Lsg. scheinbar nicht ein, selbst wenn die Fl. längere Zeit gekocht wird; wird jedoch stärker eingedampft, so tritt Zerfall in H_3PO_3 und H_3PO_4 ein. Es scheint, daß die oxydierende Wirkung der HNO_3 auf die freiwerdende H_3PO_3 erst dann beginnt, wenn die gesamte Menge von $H_4P_2O_6$ zerstört ist. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 325). H_2S und SO_2 sind ohne Einw. auf die wss. Lsg. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 327). Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 zerfällt $H_4P_2O_6$ bei einer bestimmten Konz. in H_3PO_3 und H_3PO_4. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 325), sowie in $H_4P_2O_7$. Das Kochen muß sehr lange fortgesetzt werden. TH. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 8).

e) *Gegen Metallsäuren.* — Bildet mit WO_3 und MoO_3 [nicht islolierte, G.] komplexe Verbindungen, wie sich durch Vergleich der Leitvermögen der gemischten und der einzelnen Lsgg. der Salze zeigt. N. PARRAVANO u. C. MARINI (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 203 u. 305); *C.-B.* **1906** II b, 1159 u. 1712).

f) *Gegen Salze.* — Gibt mit Ammoniumolybdat und HCl weder in der Kälte, noch in der Wärme einen Nd., aber sofort beim Erwärmen des Gemisches mit HNO_3 den bekannten, gelbgefärbten Nd. — Erzeugt in $AgNO_3$-Lsg. einen weißen Nd., der bei Kochhitze nicht geschwärzt wird. Der Nd. entsteht selbst dann, wenn die Fl. etwas freie H_2SO_4 oder HNO_3 enthält und ist gegen Licht ziemlich unempfindlich; aber beim Lösen in NH_3 und Kochen tritt keine Schwärzung auf. $KMnO_4$ wird bei gewöhnlicher Temp. langsam, in der Wärme schnell durch die mit H_2SO_4 versetzte Lsg. entfärbt und bildet H_3PO_4. Andere Oxydationsmittel, wie H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, eine Lsg. von J in KJ usw. werden durch $H_4P_2O_6$ auch bei Siedehitze nicht verändert. — $CH_3.COONa$ ruft einen kristallinischen Nd. hervor. — Die Lsgg. von $HgCl_2$, $AuCl_3$ oder Pt Cl_4 werden weder gefällt, noch reduziert. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 326). Operiert man in der Wärme und in saurer Fl., so gibt die Säure mit $HgCl_2$ einen Nd. von HgCl; unter diesen Umständen, wahrscheinlich infolge einer Spaltung in H_3PO_3 und H_3PO_4, ist die Umwandlung von $H_4P_2O_6$ in H_3PO_4 vollständig. L. AMAT (*Compt. rend.* **111**, (1890) 676; *C.-B.* **1891** I, 13). — NaCl-Lsg. wird nicht getrübt, TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 328), wohl, aber erst nach längerer Zeit, wenn die Fl. nicht sehr konz. ist; ebenso verhält sich Na_2SO_4. TH. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 29). — Kalk- und Barytwasser werden weiß, $CaCl_2$- oder $BaCl_2$-Lsg. aber nicht gefällt; in einer Lsg. von $MgSO_4$ entsteht erst ein Nd., nachdem NH_3 hinzugefügt worden ist; auf genügenden Zusatz von NH_4Cl verschwindet der Nd. wieder und ebenso werden Alaun- und $ZnSO_4$-Lsg. erst auf Zusatz von NH_3 gefällt, und der gebildete Nd. ist im Überschusse von NH_3 l. In $FeSO_4$-Lsg. entsteht ein geringer, in $FeCl_3$-Lsg. ein reichlich weißer Nd. Die Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und $Pb(CH_3COO)_2$ werden weiß gefällt; der in $CuSO_4$-Lsg. erzeugte bläulich gefärbte Nd. verändert seine Farbe bei Kochhitze nicht. Während $HgCl_2$ nicht gefällt wird, entstehen in Lsgg. von $HgNO_3$ und $Hg(NO_3)_2$ weiße Ndd., die durch Kochen keine Farbenveränderung erleiden. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 328).

g) *Gegen organische Verbindungen.* — Ester der $H_4P_2O_6$: A. SÄNGER (*Ann.* **232**, (1886) 1; *J. B.* **1886**, 1606); A. ROSENHEIM, W. STADLER u. F. JACOBSOHN (*Ber.* **39**, (1906) 2892). — Vgl. a. S. 127.

VI. *Konstitution.* — SALZER nahm zuerst (1877) die Formel H_2PO_3 oder $OP^{IV}(OH)_2$ für die Säure, also in derselben vierwertigen Phosphor an. Später (*Ann.* **211**, (1882) 9) führte er, einer Anregung VOLHARDS folgend, aus, daß man sich die Säure entstanden denken könne durch Austritt von 1 Mol. W. aus 1 Mol. H_3PO_4 und 1 Mol. H_3PO_3 nach:

$$PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\Big\rangle P - H_2O = PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\;\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\Big\rangle P, \quad (\text{über } O \text{ verbunden})$$

daß also ein dreiwertig und ein fünfwertig erscheinendes P-Atom darin angenommen werden muß. — Faßt man den P auch in der H_3PO_3 als fünfwertig auf, so hätte man als zweite Möglickkeit:

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\Big\rangle \overset{O}{\overset{\|}{P}}\underset{H}{|} + \underset{OH}{|}\overset{O}{\overset{\|}{P}}\Big\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\Big\rangle \overset{O}{\overset{\|}{P}} - \overset{O}{\overset{\|}{P}}\Big\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix},$$

es wären dann zwei fünfwertige P-Atome unmittelbar miteinander verbunden. TH. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 9): in jedem Fall ist die Säure vierbasisch und muß vier Reihen von Salzen bilden. (Vgl. u.) — Für die von VOLHARD vorgeschlagene Formel spricht, daß $Na_4P_2O_6$ mit Br nach: $Na_4P_2O_6 + Br_2 + H_2O = Na_2H_2P_2O_7 + 2NaBr$ reagiert. TH. SALZER (*Ann.* **232**, (1886) 116; *J. B.* **1886**, 351). — Bei Bestimmung der Basizität nach OSTWALD-WALDEN läßt sich aus dem Anwachsen des Leitvermögens bei Verdünnung der Lsg. der Schluß ziehen, daß die Formeln der Salze $Na_2H_2P_2O_6$ und $Na_4P_2O_6$ sind. N. PARRAVANO u. C. MARINI (*Atti R. Accad. dei Linc. Roma*[5] **15** II, 203; *C.-B.* **1906** II, 1159). — A. ROSENHEIM, W. STADLER u. F. JACOBSOHN (*Ber.* **39**, (1906) 2837) betonen, daß die erstere Formel im Hinblick darauf, daß die Existenz saurer Salze keinen bindenden Rückschluß auf die Basizität der Salze zuläßt, daß ferner die Spaltbarkeit der Säure bei höherer Temp. in H_3PO_3 und $H_4P_2O_7$ nicht ausschlaggebend sei, schließlich daß man ja auch mit Sicherheit Verbb. des vierwertigen N und Sb kenne, auch die zuerst von SALZER gegebene Formel $OP(OH)_2$ in Betracht gezogen werden müsse. — Ist die Säure in der Tat ein Kondensationsprod. von H_3PO_3 und H_3PO_4, so müsse man erwarten, daß sie sich beim Zusammenschmelzen der Komponenten, wenn auch in sehr geringem Maße, bilden und daß dies an dem Gang der Erstarrungskurve von Gemischen beider Säuren erkennbar sein müsse. Diesbezügliche Versuche gaben ihnen keinen Anhalt für den Eintritt einer Kondensation und lassen demnach die Auffassung der Säure als Kondensationsprod. wenig wahrscheinlich erscheinen. — Aus Silberhypophosphat und CH_3J konnten sie den Methylester der Unterphosphorsäure gewinnen, der viskos, farblos und von aromatischem Geruch ist. Die Ermittelung der Mol.-Größe nach der RECHMANN'schen Siedepunktsmethode ergab die folgenden Werte:

Lösungsmittel g	Mol. Siedepunkts-erhöhung. K =	Angew. Ester in g.	Siedepunkts-erhöhung in °	Mol. Gew.
C_2H_5J 47.5	50.1	0.1144	0.115	104.9
		0.0973	0.092	111.5
C_2H_5Br 26.1	25.3	0.1012	0.080	122.8
		0.1657	0.128	125.5
$CHCl_3$ 33.6	36.6	0.2506	0.255	109.5
		0.3001	0.265	123.7

Da für die einfache Formel sich das Mol.-Gew. 109 berechnet, kommt dem Ester diejenige $(CH_3)_2PO_3$ zu, und die Säure selbst muß die Formel H_2PO_3 haben, d. h. ein Derivat des vierwertigen Phosphors sein. ROSENHEIM, STADLER u. JACOBSOHN. — Gegen diese Auffassung wenden sich unter Bezugnahme auf ihre früheren Versuche (vgl. oben) N. PARRAVANO u. C. MARINI (*Gazz. chim. ital.* **37** II, 268; *C.-B.* **1908** I, 4).

VII. *Unterphosphorsaure Salze; Subphosphate.* a) *Allgemeines.* — Die vierbasische Säure bildet vier Reihen von Salzen; die Alkalisalze sämtlicher vier Reihen sind dargestellt, es sind dies: α) *primäre Subphosphate,* $MH_3P_2O_6$, *Monometallsubphosphate* (*Dreiviertelsaure unterphosphorsaure Salze* von SALZER; β) *sekundäre Subphosphate,* $M_2H_2P_2O_6$, *Dimetallsubphosphate* (*Zweiviertelsaure unterphosphorsaure Salze* von SALZER); γ) *tertiäre Subphosphate* $M_3HP_2O_6$, *Trimetallsubphosphate* (*Einviertelsaure unterphosphorsaure Salze* von SALZER); δ) *quaternäre Subphosphate,* $M_4P_2O_6$, *Tetrametallsubphosphate* (*Neutrale unterphosphorsaure Salze* von SALZER).

Die außerdem von SALZER erhaltenen Salze $K_3H_5(P_2O_6)_2.2H_2O$ (Fünfachtelsaures unterphosphorsaures Kalium oder Trikaliumdisubphosphat) und $Na_5H_3(P_2O_6)_2.20H_2O$ (Dreiachtelsaures unterphosphorsaures Natrium oder Pentanatriumdisubphosphat) sind nach ihm Molekülverbb. und sprechen somit nicht gegen die vierfache Basizität. — Weitere eingehende Untersuchungen über die Salze: DRAWE (*Dissertation Rostock* 1888; *Ber.* **21**, (1888) 3401); PALM (*Dissertation Rostock* **1890**); BANSA (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 128).

Die Salze entstehen teils durch doppelte Umsetzung, teils durch Sättigung der Säure mit der Base.

b) *Eigenschaften.* — Die Alkalisalze sind in W. l., am wenigsten das sekundäre Natriumsalz. Schwerlöslich sind Ba- und Ag-Salz, sowie die Metallsalze. Über das Verhalten der l. Salze gegen Metallsalze vgl. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 329), RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1891**, 753), ferner JOLY, PALM, DRAWE, BANSA. — Die Lsg. von $Na_2H_2P_2O_6,6H_2O$ ist sauer gegen Lackmus und neutral gegen Orange Nr. 3; $Na_4P_2O_6,10H_2O$ reagiert auf Phenolphtalein wie freies Alkali, während $Na_3HP_2O_6.9H_2O$ mit Phenolphtalein ein fahles Violett erzeugt. A. JOLY (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1058; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 9).

Die Salze verhalten sich im allgemeinen ähnlich den Phosphiten und Hypophosphiten; sie sind viel beständiger als diese, werden aber bei höherer Temp. ebenso zersetzt, indem reiner H oder PH_3 entweicht und Metallphosphid oder Phosphat oder Gemische von beiden zurückbleiben; die wasserfreien Salze können auch einfach durch Aufnahme von O in Phosphate übergehen. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 328). — Wasserfreie neutrale Subphosphate verwandeln sich beim Erhitzen ohne Gewichtsveränderung in ein Gemenge von Pyrophosphat und Metallphosphid nach: $7R_2PO_3 + 3R_4P_2O_7 + R_2P$. C. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1891**, 369; *C.-B.* **1891** II, 790). — Das Ag-Salz zersetzt sich beim Erhitzen glatt in Ag und $AgPO_3$. J. PHILIPP. — Swl. ist das sekundäre Na-Salz, das Ba- und Ag-Salz. TH. SALZER.

Leitfähigkeit der Salze: N. PARRAVANO u. C. MARINI; A. ROSENHEIM, W. STADLER u. F. JACOBSOHN.

Doppelsalze, welche nach der allgemeinen Formel $R^{II}{}_2P_2O_6,Na_4P_2O_6,xH_2O$ oder $R^{II}Na_2P_2O_6.\frac{x}{2}H_2O$ zusammengesetzt sind (R^{II}=Ni,Co,Cd,Mn,Be) wurden von DRAWE, sowie PALM durch Umsetzen von überschüssigem $Na_4P_2O_6$ mit den entsprechenden Metallsalzen dargestellt. BANSA ermittelte, daß $K_4P_2O_6$ sich ganz analog verhält, d. h. z. B. nach: $R^{II}SO_4+K_4P_2O_6=R^{II}K_2P_2O_6+K_2SO_4$ reagiert. Diese neutralen Doppelsalze entstehen leicht bei den verschiedensten Tempp. und Konzz., wenn man die Lsg. des Schwermetalls langsam und unter Umschütteln zu überschüssiger Lsg. von $K_4P_2O_6$ hinzufügt. Beim Erhitzen verlieren sie W. und oxydieren sich; Entw. von H oder PH_3 konnte beim schnellen Erhitzen nicht wahrgenommen werden. — Läßt man jedoch das Dikaliumsubphosphat im Überschuß auf Metallsalze einwirken, so entstehen Doppelsalze desselben mit den für sich nicht bekannten sauren Subphosphaten der Schwermetalle von der allgemeinen Formel: $R^{II}H_2P_2O_6.xK_2H_2P_2O_6.yH_2O$ (wo x = 1 oder 3 und R^{II} = Ni, Co, Cd, Zn, Mn und Cu ist). Diese Doppelsalze zersetzen sich sämtlich leicht mit W., wobei das neutrale Metallsubphosphat entsteht; bei Ggw. einer konz. Lsg. von $K_2H_2P_2O_6$ sind sie haltbar, zerfallen jedoch schnell, sobald man die Lsg. mit W. verdünnt, und bilden sich beim Konzentrieren der Fl. wieder zurück; aus diesem Grunde sind bei der Darst. konz. Lsgg. anzuwenden. — Beim Erhitzen derselben wird zuerst Pyrophosphat, dann Metaphosphat gebildet; die Umwandlung ist jedoch von Nebenrkk. begleitet. Werden die Salze bei Luftzutritt erhitzt, so entweicht H bei gleichzeitiger B. von PH_3. C. BANSA.

Über das gleichfalls von BANSA hergestellte Doppelsalz $K_2Na_2P_2O_6 9H_2O$, vgl. Bd. II, 1, 468. RAMMELSBERG beschreibt die Verb. $2H_2Tl_2P_2O_6,Tl_4P_2O_6$ also ein Doppelsalz von normalem und sekundärem Subphosphat. (Näheres vgl. bei Tl.)

VIII. *Nachweis und Bestimmung.* a) *Nachweis.* — Mit Hilfe der oben (S. 125 u. 126) angeführten Reaktionen.

b) *Bestimmung.* — α) Durch Oxydation zu H_3PO_4 und Wägung als $Mg_2P_2O_7$. — β) Durch Titration mit $KMnO_4$. TH. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 33). Vgl. ferner DRAWE, AMAT (*Compt. rend.* **111**, (1890) 676), BANSA (a. a. O., 137).

IX. *Zusammensetzung.* $H_4P_2O_6$. — 391 T. P nehmen beim Übergang von $H_4P_2O_6$ in H_3PO_4 98 T. O auf; 1 At. = 31 T. P also 7.77 T. O (ber. 8 T.). TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 330). — THÉNARD u. DULONG fanden ziemlich übereinstimmend 47 und 47.85% P und 53 und 52.15% O. — Die DULONG'schen Zahlen passen ebensogut auf PO_4, welche Formel 49.2% P und 50.8% O erfordert, als auf die von ihm angenommene Formel P_2O_9. TH. SALZER (*Ann.* **187**, (1877) 322).

JOLY fand für $H_4P_2O_6$: 77.8% P_2O_4, ber. 77.8%, (*Compt. rend.* **102**, (1886) 110); für das Dihydrat $H_4P_2O_6,2H_2O$: 63.1% P_2O_4, ber. 63.6%, (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1150).

Für $H_4P_2O_6,H_2O$ fand A. SÄNGER in 0.1910 g: 0.6260 g $Ag_4P_2O_6$, während sich 0.6140 g berechnen.

E. Orthophosphorsäure. H_3PO_4.

WIEGLEB. *Crell. N. Entd.* **2**, 5.
VAL. ROSE. *N. Gehl.* **2**, 309.
THOMSON. *Ann. Phil.* **7**, (1816) 305; *Schw.* **17**, (1816) 222.
DALTON. *Manchester Mem. Sec. Ser.* **3**; *Ann. Phil.* **15**, (1820) 136.
BERZELIUS. *Gilb.* **53**, (1816) 393; **54**, (1816) 31; *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 151, 217 u. 329. — *Ann. Chim. Phys.* **10**, (1819) 278.
MITSCHERLICH. *Ann. Chim. Phys.* **19**, (1821) 350.
GAY-LUSSAC. *Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 331; *N. Tr.* **20** I, 261.
CLARK. *Edinb. J. of Sc.* **7**, 298; *Schw.* **57**, (1829) 421; *N. Tr.* **20** I, 243.
STROMEYER. *Schw.* **58**, (1830) 123.
GRAHAM. *Pogg.* **32**, (1834) 33; *Ann.* **28**, (1838) 19.
GREGORY. *Ann.* **29**, (1839) 19.
MADDRELL. *Mem. Chem. Soc.* **3**, (1848) 273. — *Ann.* **61**, (1847) 53.
FOWNES. *Ann.* **60**, (1846) 190.
SULLIVAN. *Ann.* **60**, (1846) 190.
RAMMELSBERG. *Pogg.* **64**, (1845) 251 u. 405; *Ann.* **50**, (1844) 210.
FLEITMANN u. HENNEBERG. *Ann.* **65**, (1848) 30 u. 387.
BAER. *Pogg.* **75**, (1848) 152.
H. ROSE. *Ber. Berl. Akad.* **1848**, 409; *Pharm. C.-B.* **1849**, 113; *Instit.* **1849**, 135; *Arch. phys. nat.* **10**, (1849) 310; *Pogg.* **76**, (1849) 1; *Phil. Mag.* [3] **34**, (1849) 321; *J. B.* **1847/48**, 337.

Gewöhnliche oder dreibasische Phosphorsäure, Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure, α-Phosphorsäure.

I. *Geschichte.* — Von den der Theorie nach möglichen fünf Hydraten des P_2O_5 sind im freien Zustande nur drei bekannt: a) das Trihydrat, $P_2O_5,3H_2O$, Orthophosphorsäure, b) das Dihydrat, P_2O_5, $2H_2O$, Pyrophosphorsäure, und c) das Monohydrat, P_2O_5,H_2O, Metaphosphorsäure. — H_3PO_4 wurde zuerst 1740 von MARGGRAF aus den im Urin enthaltenen Salzen isoliert und später von SCHEELE aus den Knochen gewonnen. Obwohl 1681 BOYLE und 1692 HOMBERG schon nachgewiesen hatten, daß dem Verbrennungsprod. des P saure

Eigenschaften zukommen, hielt man die Phosphorsäure keineswegs sogleich für eine eigentümliche, ihrer Zus. nach ebenso einfache Säure, wie etwa H_2SO_4. STAHL lehrte, gestützt auf die Tatsache, daß in dem Harn viel NaCl enthalten ist, daß die Säure aus Phlogiston und HCl bestehe. FR. HOFFMANN (*Observationum physico-chymicarum selectiorum L.*, III, 1722) hielt die bei der Verbrennung des P zurückbleibende M. für eine Zus. aus „Vitriolsäure“ und HCl, und BOERHAVE (*Elementa Chemiae*, 1732) sprach sie nur als H_2SO_4 oder einen dieser sehr ähnlichen Körper an. MARGGRAF untersuchte 1743 die Eigenschaften der Säure genauer, und LAVOISIER wies 1777 zum ersten Male nach, daß Phosphorsäure aus P und O bestehe; er untersuchte ihre Salze und lehrte 1870 ihre Darst. aus P und HNO_3 kennen. KOPP (*Geschichte der Chem.* **3**, (1845) 331).

Die Tatsache, daß H_3PO_4 noch unter Glühhitze unter Verlust von W. in das Dihydrat, die Pyrophosphorsäure, übergeht, und daß deren Natriumsalz mit $AgNO_3$-Lsg. einen weißen Nd. liefert, entdeckte 1828 CLARK. GAY-LUSSAC zeigte dann 1829, daß sich die Eigenschaften der Säure von dem Na auf andere Basen übertragen lassen. — Daß das beim Glühen von H_3PO_4 hinterbleibende Monohydrat, die Metaphosphorsäure, Eiweiß zu koagulieren vermag, wiesen 1826 ENGELHARDT und BERZELIUS zuerst nach. — GRAHAM zeigte, daß die Hydrate einen verschiedenen Wassergehalt haben und daß das basische W. der Hydrate in den Salzen Äquivalent für Äquivalent durch Basen ersetzt ist, daß daher die verschiedenen Hydrate, so wie sie sich durch den Wassergehalt unterscheiden, auch verschieden zusammengesetzte Salze geben. Die Erscheinung, daß P_2O_5 Hydrate bildet, die nicht allein verschieden zusammengesetzt sind, sondern auch in ihren Eigenschaften und in der Zus. sowie den Eigenschaften ihrer Salze ein so abweichendes Verhalten zeigen, erklärte GRAHAM damit, daß die Salze den Säurehydraten analog zusammengesetzte Verbb. seien und das Hydratwasser der Säure in den Salzen sich durch äquivalente Mengen Base ersetzt finde. LIEBIG macht zuerst darauf aufmerksam, daß, statt in den verschiedenen Phosphorsäurehydraten, wie GRAHAM, dasselbe Radikal P_2O_5 anzunehmen, es mehr Wahrscheinlichkeit für sich habe, daß in denselben ein verschiedenes Radikal vorhanden sei, welches entsteht, indem die Bestandteile des P_2O_5 in das Radikal ein- oder aus demselben austreten; danach wären die drei Hydrate: a) $3H_2O,P_2O_5$, b) $3H_2O,P_2O_5 + {}^1/_2P_2O_5$ bzw. $1{}^1/_2(2H_2O,P_2O_5)$ und c) $3H_2O,P_2O_5 + 2P_2O_5$ bzw. $3(H_2O,P_2O_5)$. FLEITMANN u. HENNEBERG hielten die Ansicht für richtiger, daß die Hydrate gleiche Sättigungskapazität haben, aber die Radikale ungleich zusammengesetzt sind; sie stellten folgende Reihe auf: a) $6H_2O,2P_2O_5$, b) $6H_2O,3P_2O_5$ und c) $6H_2O,6P_2O_5$. FEHLING (*Handwörterb.*, VI. Band, (1854) 324). — Betr. Geschichte der kondensierten Ortho- und Metaphosphorsäuren vgl. die betr. Kapitel dieses Bandes.

II. *Vorkommen.* a) *Im Mineralreiche.* — Außerordentlich weit verbreitet. — Sämtliche natürlich vorkommenden Phosphate sind Salze der H_3PO_4. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **55**, (1833) 158). — Der Schluß, daß sie daher bei keiner hohen Temp. gebildet sein können, ist jedoch für diejenigen, welche als dreibasische Salze aufzufassen sind, unzulässig. KRAUT.

Übersicht über die wichtigsten Phosphate. Die Formeln und Zusammenstellung nach GROTH (*Tabellarische Übersicht der Mineralien*, 4. Aufl., 1898).

1. *Mit Li:* Lithiophyllit, $Li(Mn[Fe])PO_4$. — 2. *Mit Na:* Natrophillit, $Na(Mn,Fe)PO_4$; Stercorit, $NaH(NH_4)PO_4,4H_2O$. — 3. *Mit Ca:* Monetit, $CaHPO_4$; Apatit, $Ca_5Fl(PO_4)_3$; Polysphärit, $(CaPb)_5,Fl,(PO_4)_3$; Herderit, $Ca[Be(OH,Fl)]PO_4$; Cirrolith, $Ca_3Al_2(OH)_3(PO_4)_3$; Tavistockit, $Ca_3Al_2(OH)_6(PO_4)_2$; Fillowit, $(Ca,Na_2,Fe,Mn)_3(PO_4)_2,{}^1/_3H_2O$; Kollophan, $Ca_3(PO_4)_2H_2O$; Fairfieldit, $(Ca,Mn,Fe)(PO_4)_2,2H_2O$; Messelit, $(Ca,Fe,Mg)_3,(PO_4)_2,2.5H_2O$; Brushit, $CaHPO_4,2H_2O$; Martinit, $Ca_5H_2(PO_4)_4,{}^1/_2H_2O$; Isoklas, $Ca[Ca,OH]PO_4,2H_2O$; Dahllit, $Ca_7PO_4[CO_3],0.5H_2O$; Staffelit, $Ca_9PO_4[CO_3][CaFl_2]_2,H_2O$; Svanbergit, $Na_3[Ca,OH][AlO]_6[SO_4]_2[PO_4]_2,3H_2O$; Phosphorit, Pseudoapatit; Rhodophosphit; Phosphocerit. — 4. *Mit Mg:* Wagnerit, $Mg[Mg,Fl]PO_4$; Struvit, $Mg[NH_4]PO_4,6H_2O$; Bobierrit, $Mg_3[PO_4]_2,8H_2O$; Hannayit, $Mg_3[NH_4]_2,H_4[PO_4]_4,8H_2O$; Newbergit, $MgHPO_4,3H_2O$; Lüneburgit, $Mg[BO_2]_2,2MgHPO_4,7H_2O$. — 5. *Mit Be:* Beryllonit, $BeNaPO_4$. Im Beryll F. C. ROBINSON (*J. anal. appl. Chem.* **6**, (1893) 510; *C.-B.* **1893** I, 67). — 6. *Mit Al:* Amblygonit, $Al[Li,Fl,OH]PO_4$; Augelith, $Al_2(OH)_3PO_4$; Trolleit, $Al_4[OH]_3[PO_4]_3$; Lazulith, $[Al,OH]_2,[Mg,Fe,Ca],[PO_4]_2$; Hamlinit, $(Al,2OH)_3[Sr,OH]P_2O_7$; Variscit, $AlPO_4,2H_2O$; Barrandit, $Al,Fe(PO_4),2H_2O$; Callaïnit, $Al(PO_4),2.5H_2O$; Zepharovichit, $AlPO_4,3H_2O$; Minervit, $AlPO_4,3.5H_2O$; Gibbsit, $AlPO_4,4H_2O$; Wawellit, $(Al,OH)_3(PO_4)_2,5H_2O$; Kalaït, $Al_2(OH)_3,PO_4,H_2O$; Peganit, $Al_2(OH)_3,PO_4,1.5H_2O$; Fischerit, $Al_2(OH)_3PO_4,6H_2O$; Evansit, $Al_3(OH)_6,PO_4,6H_2O$; Sphärit, $Al_5(OH)_9,(PO_4)_2,12H_2O$; Eosphorit, $Al(OH)_2,[Mn,Fe]PO_4,H_2O$; Childrenit, $Al(OH)_2[Fe,Mn,Ca]PO_4,H_2O$; Chalkosiderit, $(Al,Fe)_2,(FeO)_4,Cu,(PO_4)_4,8H_2O$. — 7. *Mit Ur:* Phosphuramylit, $[UrO_2]_3,[PO_4]_2,6H_2O$; Autunit, $[UrO_2]_2,Ca,[PO_4]_2,8H_2O$; Uranocircit, $[UrO_2]_2,Ba,[PO_4]_2,8H_2O$; Tobernit, $[UrO_2]_2,Cu[PO_4]_2,8H_2O$. — 8. *Mit Mn:* Triphylin, $(Mn,Fe,Li)PO_4$; Reddingit, $(Mn,Fe)_3,(PO_4)_2,3H_2O$; Hureaulit, $(Mn,Fe)_5,H_2,(PO_4)_4,4H_2O$, — 9. *Mit Zn:* Hopeit, $Zn_3(PO_4)_2,4H_2O$. — 10. *Mit Pb:*

Pyromorphit, $Pb_5Cl[PO_4]_3$; Laxmannit, $(Pb,Cu)_3,(PO_4)_2,Pb,(Pb_2O)(CrO_4)_2$. — 11. *Mit Fe:* Triplit, $(Fe,Mn)(Fe,Mn,Fl)PO_4$; Triploïdit, $(Fe,Mn),(Fe,Mn,OH)PO_4$; Kraurit, $Fe_2(OH_3)PO_4$; Diadochit, $Fe_4O,(OH)_2,[HSO_4]_2,[PO_4]_2$; Vivianit, $Fe_3(PO_4)_2,8H_2O$; Strengit, $FePO_4,2H_2O$; Ludlamit, $Fe_5[Fe,OH]_2[PO_4]_4,8H_2O$; Eleonorit, $[FeOH]_3,(PO_4)_2,2.5H_2O$; Beraunit, $Fe_5(OH)_6,(PO_4)_3,3H_2O$; Kakoxen, $Fe_2(OH)_3,PO_4,4.5H_2O$; Delrauxit, $Fe_4(OH)_6,(PO_4)_2,17H_2O$; Calcioferrit, $(Fe,Al)_3(OH)_3$, $Ca,Mg)_3,(PO_4)_4,8H_2O$; Boryckit, $Fe_4(OH)_6,Ca,(PO_4)_2,3H_2O$. — 12. *Mit Cu:* Libethenit, $CuPO_4$, (Cu,OH); Dihydrit, $Cu[Cu,OH]_4,[PO_4]_2$; Phosphorochalcit, $Cu(OH)_3,PO_4$; Hewoodit, Cu,Al_4, $H_{10}(PO_4)_8,6H_2O$; Pseudolibethenit, $Cu,(Cu,OH)PO_4,{}^1/_2H_2O$; Tagilit, $Cu(Cu,OH)PO_4,H_2O$; Ehlit, $Cu(CuOH)_4,(PO_4)_2,H_2O$. — 13. *Mit Ce, La und Di:* Monazit, $[Ce,La,Di]PO_4$. — 14. *Mit Y:* Xenotim, YPO_4.

Bemerkenswerte Phosphatlager. (Alphabetisch geordnet). — Ägypten, M. Blankenhorn (*J. prakt. Geol.* **11**, (1903) 294; *C.-B.* **1903** II, 906). — Algier, D. Levat (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 602; *C.-B.* **1895** II, 374); Ad. Carnot (*Compt. rend.* **121**, (1895) 151; *C.-B.* **1895** II, 459); H. u. A. Malbot (*Compt. rend.* **121**, (1895) 442; *C.-B.* **1895** II, 944); G. Schüler (*Z. angew. Chem.* **1898**, 1101; *C.-B.* **1899** I, 301). — Amberg, W. Mayer (*Ann.* **101**, (1857) 281; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 501; *C.-B.* **1857**, 384; *J. B.* **1858**, 686); H. Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* **9**, (1858) 11; *J. B.* **1858**, 721). — Arkansas, A. H. Chester (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **15**, (1878) 207; *J. B.* **1878**, 1230). — Aveyron, O. Fraas (*Ber. über die 16. Vers. des Oberrh. Geol.-Vereins* **13**; *J. B.* **1883**, 1867). — Battenberg, J. R. Blum (*Jahrb. Miner.* **1858**, 287; *J. B.* **1858**, 724). — Beauval, A. Nautier (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1174; *C.-B.* **1889** II, 263). — Black Hills, Süddakota, W. P. Headden (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 415; *C.-B.* **1891** II, 76). — Böhmen, E. Boricky (*Jahrb. Miner.* **1872**, 737; *J. B.* **1872**, 1154). — Bonaire (Westindien), K. Martin (*Z. geol. Ges.* **31**, (1880) 473; *J. B.* **1880**, 1436). — Branchville (Distrikt Redding, Fairfield County, Connecticut), G. J. Brush u. E. S. Dana (*Z. Kryst.* **2**, (1878) 529; *Jahrb. Miner.* **1878**, 858; *J. B.* **1878**, 1230). — Brasilien, E. Hussak (*Tschermaks Mitt.* **25**, (1906) 335; *C.-B.* **1906** IIb, 1577). — Canada, R. W. Hutton (*Chem. N.* **21**, (1870) 150; *Dingl.* **197**, (1870) 295; *J. B.* **1870**, 1121); Chr. Hoffmann (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 384; *J. B.* **1880**, 1436). — Chester County, R. Hermann (*J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 69; *Jahrb. Miner.* **1869**, 579; *J. B.* **1869**, 1234); Williams (*Chem. N.* **21**, (1870) 84; *J. B.* **1870**, 1314). — Curaçao, A. Stelzner (*Jahrb. Miner.* **1877**, 415; *J. B.* **1877**, 1304). — Cornwall, Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **86**, (1878) 1028; *J. B.* **1878**, 1228); E. G. J. Hartley (*Z. Kryst.* **32**, (1900) 220; *C.-B.* **1900** I, 568). — Dehrn (Nassau), Kosmann (*Jahrb. Miner.* **1870**, 105; *J. B.* **1869**, 1234). — Damblain (Vogesen), P. Guyet (*Compt. rend.* **87**, (1878) 333; *J. B.* **1878**, 1228). — Deutsch-Ostafrika, A. Macco (*Z. prakt. Geol.* **11**, (1903) 193); *C.-B.* **1903** II, 141). — Dekma, Bleicher (*Compt. rend.* **110**, (1890) 1226; *C.-B.* **1890** II, 321). — Estremadura, A. Hartmann (*Berg. u. hüttenm. Ztg.* **37**, (1878) 3; *J. B.* **1878**, 1228). — Florida, L. de Launay (*Nouvelles geographiques*, Juni **1892**; *C.-B.* **1892** II, 930); H. J. Buisman u. A. R. van Linge (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **9**, (1893) 286; *C.-B.* **1893** I, 623); L. C. Johnson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 497; *C.-B.* **1893** II, 830); D. Levat (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 602; *C.-B.* **1895** II, 374); S. Peacock (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 99; *C.-B.* **1896** I, 940; V. Watteyne (*Revue intern. des mines* **1896**, 306; *Z. prakt. Geol.* **1896**, 272; *C.-B.* **1897** I, 254); C. Elschner (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 1111; *C.-B.* **1901** I, 200). — Galena, Lawrence County, Süddakota, W. P. Headden (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 22; *C.-B.* **1893** II, 830). — Grand-Connétable, A. Andouard (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1011; *C.-B.* **1895** I, 358); A. Gautier (*Compt. rend.* **120**, (1895) 356; *C.-B.* **1895** I, 657). — l'Herault, A. Gautier (*Compt. rend.* **116**, (1893) 928, 1022 u. 1171; *C.-B.* **1893** II, 238 u. 978; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 884; *C.-B.* **1894** I, 186). — Japan, K. Tsuneto (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 800 u. 825; *C.-B.* **1899** II, 919). — Kertsch, S. Popow (*C.-B. Miner. u. Geol.* **1906** II, 112; *C.-B.* **1906** Ia, 956). — Kischeneff (Südrußland), H. H. Gunn (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 111; *J. B.* **1878**, 1228). — Limburg, Stein (*Jahrb. Miner.* **1866**, 716; *J. B.* **1866**, 947); Th. Petersen (*Jahrb. Miner.* **1867**, 101; *J. B.* **1866**, 947). — Logrosan (Estremadura), Naranjo y Garza u. Peñuelas (*Bull. géol.* [2] **17**, (1860) 157; *J. B.* **1860**, 785); R. de Luna (*Compt. rend.* **61**, (1865) 47; *J. B.* **1865**, 907); D. Forbes (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 340; *C.-B.* **1865**, 528; *J. B.* **1865**, 907). — Lukojánons (Nischnij-Nowgorod), V. v. Möller (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 397; *J. B.* **1877**, 1303), — Malta, J. H. Cooke (*Jahrb. Miner.* **1895** I, 509; *C.-B.* **1895** II, 247). — Naponee, Franklin County, in Nebraska, Elton Fulmer (*J. Am. Chem. Soc.* **7**, (1893) 95; *C.-B.* **1893** I, 855). — Nebraska, Elton Fulmer (*J. anal. appl. Chem.* **7**, (1893) 95; *C.-B*, **1893** I, 855). — Nischnij-Nowgorod, N. Ljubawin (*J. russ. phys. Ges.* **1883** I, 565; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 31; *J. B.* **1884**, 1944). — Offheim, Kosmann (*Jahrb. Miner.* **1870**, 105; *J. B.* **1869**, 1233). — Palästina, M. Blankenhorn. — Potschinki (Nischnij-Nowgorod), V. v. Möller (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 397; *J. B.* **1877**, 1303). — Pyrenäen, D. Levat (*Compt. rend.* **127**, (1898) 834; *C.-B.* **1899** I, 144). — Redonda (Westindien), C. U. Shepard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **47**, (1869) 428; *J. B.* **1869**, 1235). — Redwitz, H. Reinsch (*N. Jahrb. Pharm.* **9**, (1858) 11; *J. B.* **1858**, 721). — Rockbridge County (Virginia), G. A. König

(*Z. Kryst.* **3**, (1879) 108; *J. B.* **1878**, 1234). — Roßberg bei Darmstadt, E. Becker (*N. Jahrb. Miner.* **1906** I, 367; *C.-B.* **1906** IIa, 456). — Russisch-Podolien, T. Hoff (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **19**, (1869) 69; *J. B.* **1869**, 1234; E. Glasll (*Verh. geol. Reichsanst.* **1869**, 52, 66, 104 u. 156; *J. B.* **1869**, 1234). — Südcarolina, C. U. Shepard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **47**, (1869) 354; *Chem. N.* **20**, (1869) 82; *J. B.* **1869**, 1233); Ch. L. Reese (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **43**, (1892) 402; *C.-B.* **1892** I, 957); S. Peacock (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 99; *C.-B.* **1896** I, 940). — Sussex (England), Th. J. Herapath (*Chem. Gaz.* **1849**, 70; *Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 78; *J. B.* **1849**, 823). — Tebessa (Algerien), H. Pensa (*Berg.- u. hüttenm. Ztg.* **54**, (1895) 428; *C.-B.* **1896** I, 217). — Tennessee, S. Peacock (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 99; *C.-B.* **1896** I, 940); — Třenic (Böhmen), E. Bořicky (*Ber. Wien. Akad.* **59**, (1869) I, 593; *J. B.* **1869**, 1235). — Tunis, D. Levat (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 602; *C.-B.* **1895** II, 374). — Vereinigte Staaten, Otto Meyer (*Z. angew. Chem.* **1891**, 111; *C.-B.* **1891** I, 598); P. Jumeau (*Ann. Chim. anal. appl.* **11**, (1906) 167, 211 u. 256; *C.-B.* **1906** IIa, 162 u. 705). — Wales, H. Hicks (*Chem. N.* **31**, (1875) 202; *J. B.* **1875**, 1279). — Westindien, C. U. Shepard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **15**, (1878) 49; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 194; *J. B.* **1878**, 1227). — Zwenckau bei Leipzig, H. Credner (*Abh. K. Sächs. Ges. Wiss.* **22**, (1895) 1; *C.-B.* **1895** I, 1155). — Vgl. hierzu auch noch besonders: R. W. Hutton (*Chem. N.* **21**, (1870) 150; *Dingl.* **197**, (1870) 295; *J. B.* **1870**, 1121); C. Grewingk (*Jahrb. Miner.* **1871**, 757; *J. B.* **1871**, 1219); L. Gruner (*Bull. soc. géol.* [2] **28**, (1871) 62; *J. B.* **1871**, 1219); Fr. Kuhlmann (*Compt. rend.* **75**, (1872) 1678; *J. B.* **1872**, 890); Yvon (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, (1874) 61; *J. B.* **1874**, 939); W. M'Mutrie (*Am. Chemist* **4**, (1874) 339; *J. B.* **1874**, 943); Daubrée (*Mon. scient.* [3] **9**, (1879) 1173; *J. B.* **1879**, 1179); G. Lechartier (*Compt. rend.* **91**, (1880) 820; *J. B.* **1880**, 1492); Nivoit (*Ann. Min.* [7] **19**, (1881) 32; *J. B.* **1882**, 1416); J. Lainson Wills (*Chem. N.* **66**, (1892) 28 u. 45; *C.-B.* **1892** II, 377 u. 491); A. H. Church (*Z. Kryst.* **28**, (1897) 204; *C.-B.* **1897** I, 1105); L. Schucht (*Z. angew. Chem.* **1900**, 489 u. 519; *C.-B.* **1900** II, 138); J. J. H. Teall (*Geol. C.-B.* **1**, (1901) 67; *C.-B.* **1901** I, 419). Übersicht über die Phosphatlager: E. B. Voorhess (*J. Franklin Instit.* **160**, (1905) 211; *C.-B.* **1905** II, 1508).

b) *In organischen Substanzen. In Verbindung mit NH_3, K, Na, Ca, Mg und Fe.* α) *In Pflanzen.* — Betr. Übersichten über das Vorkommen der H_3PO_4 in Pflanzen vgl. besonders: Glasson (*Ann.* **61**, (1847) 343; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 91; *J. B.* **1847/48**, 1047); C. Etti (*Repert.* [2] **45**, 187; *J. B.* **1847/48**, 1075); C. Rammelsberg (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 350; *Arch. Pharm.* [2] **61**, (1847) 281; *J. B.* **1847/48**, 1075; *Pogg.* **71**, (1847) 148; *J. B.* **1847/48**, 1076); J. Namur (*Ann.* **59**, (1846) 264; *J. B.* **1847/48**, 1075); Th. J. Herapath (*Chem. Gaz.* **1848**, 159; *Pharm. C.-B.* **1848**, 461; *J. B.* **1847/48**, 1075; *Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 4; **3**, (1851) 193; *Ann.* **72**, (1849) 350; **76**, (1850) 383; *J. B.* **1850**, 666 u. 671); Th. Rowney u. H. Blow (*Phil. Mag.* [3] **31**, (1847) 271; *J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 322; *Pharm. C.-B.* **1847**, 655; *J. B.* **1847/48**, 1075); O. L. Erdmann (*J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 89; *J. B.* **1847/48**, 1076); H. Watts (*Phil. Mag.* [3] **32**, (1848) 54; *J. B.* **1847/48**, 1077); E. Wolff (*J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 385; *Pharm. C.-B.* **1848**, 913; *J. B.* **1847/48**, 1078); Crasso (*Ann.* **42**, (1842) 59; *Pharm. C.-B.* **1847**, 565; *Ann.* **57**, (1846) 69; *J. B.* **1847/48**, 1082); Walz (*J. prakt. Pharm.* **15**, (1847) 63; *Pharm. C.-B.* **1847**, 126; *J. B.* **1847/48**, 1083; *J. prakt. Pharm.* **20**, (1850) 216; *J. B.* **1850**, 671); R. Kane (*Phil. Mag.* [3] **31**, (1848) 36 u. 105; *J. prakt. Chem.* **32**, (1844) 354; **41**, (1847) 434; *J. B.* **1847/48**, 1085); John Pilkin Norton (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **3**, (1847) 100 u. 318; *Pharm. C.-B.* **1847**, 466 u. 481; *J. B.* **1847/48**, 1089); Schleiden u. H. Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **52**, (1847) 61; *Pharm. C.-B.* **1848**, 669; *J. B.* **1847/48**, 1095); G. Reich (*Arch. Pharm.* [2] **54**, (1848) 158; *J. B.* **1847/48**, 1096; *Arch. Pharm.* [2] **61**, (1850) 281; *J. B.* **1850**, 670); Thomas Richardson (*Ann.* **47**, (1843), Anhang zum 3. Heft; *J. B.* **1847/48**, 1097); C. Bischof (*J. prakt. Chem.* **47**, (1849) 208; *J. B.* **1849**, 669); Th. Way u. G. Ogston (*J. of the Royal Agric. Soc. of England* **8** I, 9; **11** II, 497; *J. B.* **1849**, 673; **1850**, 666); H. Rose (*Pogg.* **76**, (1849) 338; *J. prakt. Chem.* **48**, (1849) 43; *Pharm. C.-B.* **1849**, 404, 417 u. 431; *Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 171 u. 271; *J. B.* **1849**, 681); Schlienkamp (*Ann.* **70**, (1849) 319; *Pharm. C.-B.* **1849**, 648; *J. B.* **1849**, 683; F. Griepenkerl (*Ann.* **69**, (1849) 360 u. 361; *J. B.* **1849**, 684); K. Stammer (*Ann.* **70**, (1849) 294; *Pharm. C.-B.* **1849**, 633; *J. B.* **1849**, 684); Payen, Poinsont u. Fery (*J. Pharm.* [3] **16**, (1849) 434; *Pharm. C.-B.* **1850**, 54; *J. B.* **1849**, 685); J. E. Mayer u. J. S. Brazier (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 78; *Ann.* **71**, (1849) 314; *Pharm. C.-B.* **1850**, 86; *J. B.* **1849**, 686); Sacc (*Ann. Chim. Phys.* [3] **25**, (1849) 218; *J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 430; *Pharm. C.-B.* **1849**, 235; *Chem. Gaz.* **1849**, 274; *J. B.* **1849**, 688); Hubert (*J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 212; *J. B.* **1849**, 689); A. Müller (*J. prakt. Chem.* **47**, (1849) 335; *Pharm. C.-B.* **1849**, 616; *J. B.* **1849**, 689); W. Stein (*Dingl.* **114**, (1849) 136; *J. B.* **1849**, 689); J. Schiel (*Ann.* **69**, (1849) 143; *J. B.* **1849**, 690); E. Staffel (*Arch. Pharm.* [2] **64**, (1850) 1 u. 129; *Ann.* **76**, (1850) 379; *Pharm. C.-B.* **1850**, 897; **1851**, 146; *J. B.* **1850**, 661); Baer (*Arch. Pharm.* [2] **57**, (1850) 138; **61**, (1850) 267; *Ann.* **76**, (1850) 381; *Pharm. C.-B.* **1850**, 621; *J. B.* **1850**, 665 u. 681);

Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 369; [4] **9**, (1866) 50; *J. prakt. Chem.* **52**, (1851) 37; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, (1866) 417; *Pharm. C.-B.* **1851**, 238; *J. B.* **1850**, 665; **1866**, 873); Wildenstein (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 152; **54**, (1851) 100; *Ann.* **76**, (1850) 383; *Pharm. C.-B.* **1850**, 491; **1852**, 123; *J. B.* **1850**, 667; **1851**, 711); Porter (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **9**, (1850) 20; *Ann.* **76**, (1850) 382; *J. B.* **1850**, 668 u. 672); F. Field (*Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 57; *Ann.* **76**, (1850) 382; *Pharm. C.-B.* **1850**, 491; *J. B.* **1850**, 671); Völcker (*Report. of the 19. meeting of the british Assoc., Not. and Abstr.* **43**; *J. B.* **1850**, 672); Berthier (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, (1851) 249; *J. Pharm.* [3] **21**, (1851) 44; *J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 366; *Ann.* **82**, (1852) 133; *Dingl.* **124**, (1852) 383; *Pharm. C.-B.* **1852**, 161; *J. B.* **1851**, 708); Zedeler (*Ann.* **78**, (1851) 348; *Pharm. C.-B.* **1851**, 716; *J. B.* **1851**, 711); Witting (*Kellers und Tiedemanns Nordamerikanischer Monatsbericht; Pharm. C.-B.* **1851**, 404; *J. B.* **1851**, 712); Schulz-Fleeth (*Pogg.* **84**, (1851) 80; *Pharm. C.-B.* **1851**, 868; *J. B.* **1851**, 712); Kekulé (*Liebigs chem. Briefe,* 3. Aufl., 1. Abdr., 592; *J. B.* **1851**, 715); J. Lehmann (*Liebigs. chem. Briefe,* 3. Aufl., 1. Abdr., 611; *J. B.* **1851**, 717); Horsford (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **11**, (1851) 249; *J. B.* **1851**, 717); G. W. Brown (*Edinb. Phil. J.* 8, (1852) 250; *J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 232; *Pharm. C.-B.* **1852**, 846; *J. B.* **1852**, 772); Salm-Horstmar (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 289; *Pharm. C.-B.* **1853**, 421; *J. B.* **1853**, 750); Hodges (*Chem. Gaz.* **1854**, 457; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 453; *Pharm. C.-B.* **1855**, 27; *J. B.* **1854**, 800); Ritthausen (*4. Ber. der landwirtsch. Versuchsstation zu Möckern,* **1855**, 47; *Pharm. C.-B.* **1855**, 225; *J. prakt. Chem.* **65**, (1855) 15; *J. B.* **1855**, 883); W. Mayer (*Ann.* **101**, (1857) 129; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 491; *C.-B.* **1857**, 339; *Schweiz. polytechn. Z.* **1857** II, 59; *Dingl.* **146**, (1857) 59; *Ann. Chim. Phys.* [3] 50, (1857) 185; *J. B.* **1857**, 636); Petzholdt (*Arch. Pharm.* [2] **106**, (1861) 1; *J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 1; *C.-B.* **1861**, 775; *J. B.* **1861**, 925); E. C. C. Stanford (*Dingl.* **166**, (1862) 192; *J. B.* **1862**, 677); J. J. Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] **69**, (1863) 385; *J. B.* **1863**, 760); J. Websky (*J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 65; *C.-B.* **1864**, 808; *J. B.* **1864**, 805); Joulin (*Études et éxperiences sur le sorgho à sucre*; *J. Pharm.* [4] **1**, (1865) 188; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 477; *J. B.* **1865**, 822); J. Lermer (*Dingl.* **182**, (1866) 331; *J. B.* **1866**, 882; *Dingl.* **179**, (1866) 231 u. 317; **182**, (1866) 166; *C.-B* **1866**, 1086; *J. B.* **1866**, 883); F. C. Calvert (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, (1867) 303; *J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 441; *C.-B.* **1867**, 831; *J. B.* **1867**, 764); E. Wolff (*Landwirtsch. Versuchsstat.* **10**, (1868) 349; *J. B.* **1868**, 951); W. Hympe (*Landwirtsch. Versuchsstat.* **10**, (1868) 175; *J. B.* **1868**, 952); W. Knop, Dircks u. Weigelt (*C.-B.* **1869**, 177 u. 193; *J. B.* **1869**, 1091); Lechatelier (*Dingl.* **208**, (1873) 64; *J. B.* **1873**, 229); H. Pellet (*Compt. rend.* **90**, (1880) 824; *J. B.* **1880**, 1347); Alexander Müller (*Landwirtsch. Versuchsstat.* **36**, (1889) 263; *C.-B.* **1889** II, 895); G. Pollacci (*Ap.-Ztg.* **10**, (1895) 417; *C.-B.* **1895** II, 230); Maxwell (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 185; *C.-B.* **1893** I, 842); C. G. Matthews u. G. H. Woolcott (*Wchschr. f. Brauerei* **15**, (1898) 191; *C.-B.* **1898** I, 1214); Sprankling (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 196; *C.-B.* **1903** I, 43; *J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1543; *C.-B.* **1903** I, 175); G. André (*Compt. rend.* **142**, (1906) 226 u. 902; *C.-B.* **1906** Ia, 690; Ib, 1623); W. Windisch u. W. Vogelsang (*Wchschr. f. Brauerei* **23**, (1906) 516 u. 556; *C.-B.* **1906** IIb, 1573); W. Windisch (*Jahrb. d. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei in Berlin* **9**, (1906) **36**; *C.-B.* **1907** I, 1439); W. Koch u. H. S. Reed (*J. of Biol. Chem.* **3**, (1907) 49; *C.-B.* **1907** I, 1699).

β) *In tierischen Organen.* — Betr. Vorkommen von H_3PO_4 in tierischen Stoffen (Knochen, Guano usw.) vgl. besonders: Th. Way (*J. of the Roy. Agric. Soc. of England* **10**, (1849) I, 1; *J. B.* **1849**, 657); Th. J. Herapath (*J. of the Roy. Agric. Soc. of England* **12**, (1851) 91; *J. B.* **1851**, 91); Pettitt (*Dingl.* **131**, (1854) 144; *Pharm. C.-B.* **1854**, 168; *J. B.* **1853**, 748); Girardin (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 118; *Dingl.* **130**, (1853) 59; *J. B.* **1853**, 748; *Répert. chim. appl.* **4**, (1862) 207; *J. B.* **1862**, 678); Völcker (*Dingl.* **139**, (1856) 66 u. 136; *Pharm. C.-B.* **1855**, 712 u. 867; *J. B.* **1855**, 879); Th. Anderson (*J. of Agric. and Transact. of the Highl. Agric. Soc. of Scotl.* **1855**, Nr. 49; *Pharm. C.-B.* **1855**, 535; *J. B.* **1855**, 879); Liebig (*C.-B.* **1861**, 264; *J. B.* **1861**, 917); Wolff (*C.-B.* **1861**, 266; *J. B.* **1861**, 917); Drysdale (*C.-B.* **1861**, 264 u. 274; *J. B.* **1861**, 917); Malaguti (*Répert. chim. appl.* **4**, (1862) 113; *Dingl.* **164**, (1862) 309; *C.-B.* **1862**, 118); J. D. Haagen (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **34**, (1862) 224; *J. B.* **1862**, 678); A. Bobierre (*Compt. rend.* **66**, (1868) 345; *C.-B.* **1868**, 864; *Dingl.* **190**, (1868) 174; *J. B.* **1868**, 948); J. Domeyko (*Compt. rend.* **90**, (1880) 544; *J. B.* **1880**, 1434); A. Gautier (*Compt. rend.* **116**, (1893) 928; *C.-B.* **1893** I, 1083); L. Jolly (*Compt. rend.* **125**, (1897) 538; *C.-B.* **1897** II, 1030).

Über Kristalle von $Ca_3(PO_4)_2$, welche sich auf den Knochen menschlicher Leichname gebildet haben und in Solutré bei Mâcon, Dep. Saône et Loire, gefunden wurden, s. F. Gonnard (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 464; *C.-B.* **1890** I, 283).

Im Blut, Gehirn usw. — Vgl. besonders L. Jolly (*Compt. rend.* **88**, (1879) 756; *J. B.* **1879**, 962; *Compt. rend.* **89**, (1879) 756 u. 958; *J. B.* **1879**, 970 u. 974); Th. Weyl u. H. Zeitler (*Z. physiol. Chem.* **6**, (1882) 557; *J. B.* **1882**, 1198); A. Mairet (*Compt. rend.* **99**, (1884) 243; *J. B.* **1884**, 1476).

Betr. Vorkommen der H_3PO_4 im Harn vgl. besonders: RONALDS (*Phil. Mag.* [3] **30**, (1847) 253; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 185; *Pharm. C.-B.* **1847**, 430; *J. B.* **1847/48**, 924); F. MOSLER (*Beiträge zur Kenntnis der Urinabsonderung usw.* (*Dissertation*) *Gießen* **1853**: *J. B.* **1853**, 605); BREED (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **15**, (1853) 275: *J. B.* **1853**, 606); L. H. WOOD (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 88; *J. B.* **1870**, 919); L. CHEVRON (*Bull. Acad. Belg.* [2] **50**, (1880) 98; *Ber.* **13**, (1880) 2437; BERLIOZ u. CHOON (*Rev. de méd.* **1888**, 713; *C.-B.* **1889** I, 224); LEO LIEBERMANN (*Pflügers Arch.* **50**, (1891) 57; *C.-B.* **1891** II, 386); P. CARLES (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, (1892) 497; *C.-B.* **1892** II, 88); W. CAMERER (*Z. Biolog.* **33**, (1896) 139; *C.-B.* **1896** I, 863); J. HOFFMANN (*C.-B.* **1884**, 444; *J. B.* **1884**, 1493); A. MAIRET (*Compt. rend.* **99**, (1882) 282; *J. B.* **1884**, 1496); G. POLITIS (*Z. Biolog.* **20**, (1884) 193; *J. B.* **1884**, 1496); R. LÉPINE, EYMONNET u. AUBERT (*Compt. rend.* **99**, (1884) 238; *J. B.* **1884**, 1497); A. OTT (*Z. physiol. Chem.* **10**, (1885) 1; *J. B.* **1858**, (1840); W. BERGMANN (*Arch. exp. Path.* **47**, (1901) 77; *C.-B.* **1902** I, 219); HAWK (*Am. J. of Physiol.* **10**, (1903) 115; *C.-B.* **1904** I, 48); HAWK u. CHAMBERLAIN (*Am. J. of Phisiol.* **10**, (1903) 269: *C.-B.* **1904** II, 137); H. MALFATTI (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.* **8**, (1906) 472; *C.-B.* **1906** IIb, 1134); DRESER (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol.* **6**, (1904) 187; *C.-B.* **1905** I, 460); L. J. HENDERSON (*Am. J. of Physiol.* **15**, (1906) 257; *C.-B.* **1906** Ia, 1031; *Am. J. of Physiol.* **16**, (1906) 188; *C.-B.* **1906** IIa, 205).

c) *Im Boden.* — Vgl. besonders: KANE (*Phil. Mag.* [3] **31**, (1847) 36 u. 105; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 434; **42**, (1847) 354; *J. B.* **1847/48**, 1085); E. SCHMID (*Bull. Acad. Petersb.* **8**, (1849) 161; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 129; *Pharm. C.-B.* **1850**, 293; *J. B.* **1849**, 660); P. DEHÉRAIN (*Compt. rend.* **54**, (1862) 122; *Bull. soc. chim.* **1862**, 8; *J. B.* **1862**, 673); A. PETZHOLD (*Arch. Pharm.* [2] **109**, (1862) 247; *J. prakt. Chem.* **86**, (1862) 488; *J. B.* **1862**, 675); F. CRUSIUS (*J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 403; **90**, (1863) 379 u. 479; *J. B.* **1863**, 757); BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **59**, (1864) 218; *Instit.* **1864**, 241; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 60; *Chem. N.* **10**, (1864) 81; *J. B.* **1864**, 777); J. SCATTERGOOD (*Chem. N.* **10**, (1864) 86; *Bull. soc. chim.* [2] **2**, (1864) 473; *J. B.* **1864**, 762); A. ALTH (*Jahrb. geol. Reichsanstalt* **19**, (1869) 69; *J. B.* **1869**, 1084); F. GLASEL (*Verhandl. geol. Reichsanstalt* **1869**, 52 u. 66; *J. B.* **1869**, 1084); TRUCHOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 264; *J. B.* **1878**, 1142); P. DE GASPARIN (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1322; *J. B.* **1881**, 1438); A. LADUREAU (*Compt. rend.* **107**, (1888) 1154; *C.-B.* **1889** I, 358); M. SCHMOEGER (*Ber.* **26**, (1893) 386; *C.-B.* **1893** I, 847); P. P. DEHÉRAIN (*Biedermanns C.-B.* **21**, (1893) 729; *C.-B.* **1893** I, 116); TH. SCHLOESING FILS (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1004; *C.-B.* **1899** I, 1135; *Compt. rend.* **132**, (1901) 1189; *C.-B.* **1901** I, 1385; *Compt. rend.* **134**, (1902) 53 u. 1383; *C.-B.* **1902** I, 367; **1902** II, 398).

d) *In Nahrungsmitteln.* — TH. DICKSON (*Phil. Mag.* [3] **33**, (1848) 341; *Dingl.* **110**, (1848) 371; *Pharm. C.-B.* **1849**, 179; *Frerieps Notizen* **1849**, Nr. 179; *J. B.* **1847/48**, 1112); C. JOHNSON (*Ann.* **78**, (1851) 119; *Pharm. C.-B.* **1851**, 835; *J. B.* **1851**, 714); GIRARDIN (*Compt. rend.* **41**, (1855) 746; *Dingl.* **139**, (1856) 222; *J. B.* **1855**, 894); F. MUSCULUS u. C. AMTHOR (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 192; *J. B.* **1882**, 1332); ELSNER (*Rep. anal. Chem.* **1884**, 113; *J. B.* **1884**, 1663); C. AMTHOR (*Rep. anal. Chem.* **1884**, 87; *J. B.* **1884**, 1663); C. MENSIO (*Staz. sperim. agar. ital.* **37**, (1904) 579; *C.-B.* **1904** II, 1249); A. D. EMMETT u. H. S. GRINDLAY (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 25; *C.-B.* **1906** Ia, 777); BALLAND (*Compt. rend.* **143**, (1906) 969; *C.-B.* **1907** I, 365).

e) *Im Regenwasser.* — BARRAL (*Compt. rend.* **51**, (1860) 769; *C.-B.* **1861**, 32; *J. B.* **1860**, 69); A. DUPRÉ (*Analyst.* **1880**, 216; *J. B.* **1880**, 1139). — Im Mineralwasser von Bad Steben, VON GORUP-BESANEZ (*Ann.* **79**, (1851) 50; *Pharm. C.-B.* **1851**, 718; *J. B.* **1851**, 653). In einigen Kesselsteinen, VÖLCKER (*Chem. Gaz.* **1850**, 346; *Instit.* **1850**, 341; *J. B.* **1850**, 262). — In der Lava, G. FREDA (*Gazz. chim. ital.* **19**, (1889) 10; *C.-B.* **1889** I, 702).

III. *Bildung.* 1. *Aus Phosphor.* — Derselbe verwandelt sich in H_3PO_4, bzw. deren Salze, indem er folgenden Substanzen den O entzieht: Alkalikarbonaten bei mäßiger Glühhitze, unter Feuererscheinung, — man bringt zu diesem Zwecke in das zugeschmolzene Ende einer Glasröhre ein Stück Phosphor, in ihren mittleren Teil das Alkalikarbonat, erhitzt dieses zum Glühen und verwandelt gleichzeitig den P in Dampf, — dem SO_3 oder der H_2SO_4, HOCl und $HOCl_3$, dem N_2O, dem NO, dem NO_2, der HNO_3, den Jodaten, Perjodaten, Bromaten, Chloraten, Perchloraten und Nitraten und den meisten Metalloxyden und Säuren, unter B. der entsprechenden Metallphosphide und -Phosphate. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152). SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 113; *Ann.* **1**, (1832) 257). PELOUZE (*J. Chim. méd.* **8**, (1832) 530; *J. Pharm.* **18**, (1832) 417; *Schw.* **65**, (1832)

444; *Ann.* **3**, (1832) 52). Bengieser (*Ann.* **17**, (1836) 254). S. auch A. R. Leeds (*Ann.* **200**, (1879) 286; *J. B.* **1880**, 249).

2. *Aus P_4O.* — Aus feuchtem P_4O durch die Halogene — J wirkt nur sehr langsam —, durch NaOCl und durch Erwärmen mit H_2SO_4, die dabei bis zu H_2S reduziert wird. Vgl. S. 80. — Michaelis u. Pitsch (*Ann.* **310**, 60; *C.-B.* **1900** I, 164).

3. *Aus H_3PO_2.* — Dieselbe wird sowohl durch Erhitzen, H. Rose (*Pogg.* **9**, (1827) 225 u. 361; **12**, (1828) 77 u. 288), als durch Zusammenbringen mit wss. Lsg. von Jod oder Chlor, Dulong (*Mém. d'Arcueil* **3**, 421), mit HOCl oder HNO_3, H. Rose, und mit Lsgg. von Hg-, Au- oder Ag-Salzen, Dulong, H. Rose, sowie in allen den Fällen, in welchen sie als Reduktionsmittel dient, in H_3PO_4 verwandelt. (Näheres s. S. 106 ff.)

4. *Aus H_3PO_3.* — Durch längeres Aufbewahren der wss. Lsg. an der Luft, Wurtz (*Ann.* **43**, (1842) 318; **58**, (1846) 49; *Compt. rend.* **18**, (1844) 702), durch konz. H_2SO_4, Wurtz, Cl, HOCl, HJO_3, HNO_3, und Salze des Hg, Au und Ag, sowie anderer Salze, welche durch sie reduziert werden. H. Davy. (Näheres s. S. 114 ff.)

5. *Aus $H_2P_2O_6$ und $H_4P_2O_7$.* — Durch Erhitzen der wss. Lsgg., durch Glühen der Salze mit überschüssigem Alkali, oder Erhitzen mit W. auf 280°, oder Kochen mit starken Mineralsäuren, oder auch durch Glühen der Pyrophosphate im H-Strom.

6. *Aus Wasserstoffverbindungen des P.* — Bei der Einw. von H_2SO_3 auf PH_3 bei 60° bis 70° nach: $PH_3 + 2H_2SO_3 = H_3PO_4 + 2H_2O + S_2$, Cavazzi (*Gazz. chim. ital.* **16**, 169; *Ber.* **19**, Ref. 816; *J. B.* **1886**, 342), oder von konz. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. und unter Entw. von SO_2 und Abscheidung von Schwefel. H. Rose (*Pogg.* **24**, (1832) 139). — Bei der Einw. von Chlorwasser auf P_4H_2 neben HCl. P. Thénard (*Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, 5; *Ann.* **55**, (1845) 27).

7. Neben HCl bei der Zers. von $P_2O_3Cl_4$ (vgl. dieses) durch Wasser. A. Geuther u. A. Michaelis (*Ber.* **4**, (1871) 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251).

8. Bei der Einw. von HNO_2 auf Diamidophosphorsäure (vgl. diese). H. N. Stokes (*Ber.* **27**, 566; *Am. Chem. J.* **16**, 123; *C.-B.* **1894** I, 667).

IV. *Darstellung.* 1. Aus Phosphor. — a) Man verbrennt nach und nach größere Mengen von P in der auf S. 97 angegebenen Weise, spült das gebildete P_2O_5 mit W. zusammen, dampft die Lsg., um noch vorhandene H_3PO_3 in H_3PO_4 zu verwandeln, mit etwas HNO_3 ab, und entfernt die überschüssige HNO_3 durch stärkeres Abdampfen. — Beim Lösen von P_2O_5 in W. bildet sich zwar zunächst HPO_3, diese geht aber beim Kochen mit W. in H_3PO_4 über. — Diese Methode ist empfehlenswert. Zur Entfernung des As erhitzt man die erhaltene Lsg., wobei As^{III} oder As^{V} durch die anwesende H_3PO_3 reduziert und als As ausgeschieden werden; hierzu genügt eine Temp. von 160°. Nach dem Filtrieren wird mit HNO_3 oxydiert, wobei man jedoch $^1/_{60}$ der Fl. zurückstellt, um, falls zuviel HNO_3 zugesetzt war, deren Überschuß dadurch zu beseitigen. W. T. Wenzell (*Pharm. J.* [3] **14**, (1883) 24; *J. B.* **1883**, 313; *Ber.* **16**, (1883) 2491). — Die Temp. von 160° ist zur Ausfällung des As noch nicht genügend, sondern man muß bis auf 190° bis 200° erhitzen. Es tritt hierbei allerdings ein Verlust durch das Entweichen von PH_3 ein, der aber der größeren Reinheit der Säure gegenüber nicht in Betracht kommt. E. W. Runyon (*Pharm. J.* [3] **14**, 48; *J. B.* **1883**, 313; *Ber.* **16**, (1883) 2492).

b) Man verwandelt P durch langsames Verbrennen (vgl. S. 121) in die Pelletier'sche Säure, versetzt diese unter Kochen solange mit HNO_3, als sich noch NO-Gas entwickelt und verjagt die überschüssige HNO_3 durch Abdampfen. Bucholz (*Beitr. z. Ent. d. Chemie* **1**, 69). — Neben HBr erhält

man H_3PO_4, wenn man die bei der Oxydation von P an feuchter Luft erhaltene H_3PO_3 mittels Br oxydiert. A. SOMMER (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, 576; *J. B.* **1885**, 2063). — Daselbst auch Übersicht über die Methoden zur Gewinnung der H_3PO_4 durch Oxydation von P an feuchter Luft.

c) Man erhitzt P mit verd. HNO_3, durch welche er unter Entw. von NO teils als H_3PO_3, teils als H_3PO_4 gelöst wird, dampft die Fl. ab, wo bei einer gewissen Konz. durch die noch vorhandene HNO_3 die H_3PO_3 in H_3PO_4 verwandelt wird, fügt HNO_3 hinzu, solange sich noch NO entwickelt und dampft soweit ab, daß die unzersetzt gebliebene HNO_3 verflüchtigt wird. — Die Auflösung des P in HNO_3 wird in einer Retorte vorgenommen, um übergehende HNO_3 und NO_2, welche P enthalten, weil sich PH_3 entwickelt (nach WITTSTOCK (*Berl. Jahrb.* **33**, II, 125), in der Vorlage sammeln und zurückgießen zu können. Das Abdampfen wird in Schalen von Platin oder Porzellan, dessen Glasur von der konz. Säure weniger angegriffen wird als Glas, vorgenommen. — In konz. HNO_3 kann sich der P entzünden und man darf in solche den P nur in einzelnen Stücken eintragen, deren Auflösung man jedesmal abwartet. Daher ist eine HNO_3, D. 1.1 bis höchstens 1.2, vorzuziehen, mit welcher man sogleich die ganze P-Menge ohne Gefahr erhitzen kann; falls das Aufbrausen zu heftig wird, entfernt man die Flamme. 1 T. P braucht ungefähr 13 T. HNO_3, D. 1.2. WITTSTOCK. — Die besten Resultate erhält man bei Anwendung einer HNO_3, D. 1.197. KRAUTHAUSEN (*Arch. Pharm.* [3] **10**, (1877) 410; *J. B.* **1877**, 233). — Die Umwandlung der H_3PO_3 in H_3PO_4 und das damit verbundene Aufbrausen tritt ein, wenn die Fl. noch ungefähr das Achtfache vom gewöhnlichem P beträgt. WITTSTOCK. — Beim anfangenden Aufbrausen färbt sich die Fl. gelb. SCHÖNBEIN (*J. prakt. Chem.* **16**, (1839) 121). (Durch NO_2? KRAUT.) — Hört das Aufbrausen auf, so fügt man unter fortwährendem Erhitzen solange HNO_3 in kleinen Anteilen hinzu, als sie noch Aufbrausen bewirkt. Dampft man endlich die Fl. soweit ab, daß ihre Temp. auf 188° steigt, wobei sie das vierfache vom verbrauchten P beträgt, so ist die HNO_3 vollständig verjagt. WITTSTOCK. — Wenn durch sehr starkes Abdampfen $H_4P_2O_7$ oder HPO_3 gebildet worden ist, lassen sich diese Säuren durch nachheriges Auflösen in W. und Kochen wieder in H_3PO_4 verwandeln. — Nach REINSCH (*J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 385; *Ann.* **48**, (1843) 205) wird der P in offenen Gefäßen und bei verhältnismäßig niedriger Temp. von HNO_3 nur wenig angegriffen. Bei Luftabschluß und niedriger Temp. bildet sich H_3PO_4, reines NO wird entwickelt und die Fl. nimmt eine blaue Farbe an. In der Siedehitze und bei Luftabschluß wirkt HNO_3 auf den P in der Weise, daß fast sämtlicher O des freigewordenen NO auf den P übertragen und N entwickelt wird. Bei Luftzutritt wird das NO nicht zersetzt. — Wenn man gewöhnlichen P mit HNO_3 zusammenbringt und die Rk. durch Erwärmung einleitet, so entstehen je nach der Dauer und der Konz. der HNO_3 verschiedene Mengen von H_3PO_3 und H_3PO_4. Wenn die Konz. steigt, steigt auch die Menge der auf ein Gewichtsteil H_3PO_3 vorhandenen H_3PO_4; das Verhältnis ist bei halbstündiger Einw. von 8.37%iger HNO_3 = 1 : 1, bei viertelstündiger Einw. von 35.77%iger HNO_3 = 1 : 1.35 und bei fünfstündiger Einw. von 35.77%iger HNO_3 = 1 : 10.47. Wahrscheinlich entstehen primär gleiche Mol. H_3PO_3 und H_3PO_4 und die Rk. wird einerseits von zum Teil erfolgender Oxydation der H_3PO_3, andererseits von Umwandlung von P-Partikelchen, die auf der Saure schwimmen, in Phosphoroxyd begleitet. Verdampft man die H_3PO_3 enthaltende Lsg., bis die gesamte HNO_3 verjagt ist, so bleibt H_3PO_4 zurück, die von der aus dem As-Gehalt des P stammenden H_3AsO_4 durch H_2S befreit werden kann. GEORGE WATSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 224; *C.-B.* **1892** I, 809). — Enthält der P Arsen, so löst sich dieses anfangs in der HNO_3 zu As_2O_3 auf. Dieses bleibt beim Abdampfen gelöst, wenn für die Oxydation der H_3PO_3 genug HNO_3 vorhanden ist; fehlt es aber hieran, und entwickelt die noch übrige H_3PO_3 daher PH_3, so wird dadurch das As als schwarzes Pulver gefällt, welches sich beim Zusatz von HNO_3 unter Entw. von NO wieder löst. Man kann daher das As entfernen, wenn man die Fl., aus welcher sich ein Teil desselben ausgeschieden hat, nach dem Verdünnen abfiltriert, wieder einkocht und noch einige Male mit H_3PO_3 behandelt, bis sich kein schwarzes Pulver mehr abscheidet. LIEBIG (*Ann.* **11**, (1834) 260). Da jedoch hierbei viel P in Gestalt von PH_3 verloren geht, zieht es WITTSTOCK vor, die durch eine hinreichende Menge von HNO_3 völlig oxydierte und durch starkes Abdampfen von der HNO_3 befreite H_3PO_4 in W. zu lösen und, mit H_2S gesättigt, längere Zeit stehen zu lassen. Durch die überschüssige HNO_3 wird As_2O_3 in H_3AsO_4 verwandelt, welches durch H_2S nur langsam fällbar ist. Daher hat man die Fl. mit H_2S zu sättigen, in einer verschlossenen Flasche einige Tage stehen zu lassen, wenn sie dann nicht mehr nach H_2S riecht, wieder mit H_2S zu sättigen usw., bis auch nach mehreren Tagen kein As_2S_3 mehr gefällt wird und die Fl. den H_2S-Geruch behält, worauf man das Filtrat durch Abdampfen vom H_2S befreit. Er-

wärmen der mit H_2S versetzten Fl. beschleunigt zwar die Fällung, veranlaßt aber nach Bärwald (*Berl. Jahrb.* **33**, II, 113) die B. von Dithionsäure (?. Kraut.) — Die so bereitete H_3PO_4 ist NH_3-frei. L. A. Buchner (*Repert.* **66**, 215). — Vgl. Martius u. Kastner (*Repert.* **15**, 73); Gieseler (*N. Br. Arch.* **19**, 313); A. Göpel (*Arch. Pharm.* [2] **94**, (1858) 289; *J. B.* **1858**, 72); Naunheim (*Pharm. Viertelj.* **12**, (1863) 49; *J. B.* **1863**, 145); Rieckher (*Arch. Pharm.* [2] **144**, (1870) 1; *C.-B.* **1870**, 615; *J. B.* **1870**, 282); E. B. Shuttleworth (*Pharm. J.* [3] **2**, (1871) 384; *J. B.* **1871**, 254; *Pharm. J.* [3] **6**, (1876) 684; *J. B.* **1876**, 199); W. H. Pile (*Pharm. J.* [3] **6**, (1875) 405; *J. B.* **1875**, 177). — Zur vollständigeren Entfernung der HNO_3 versetzt man die durch Abdampfen konzentrierte und durch Einleiten von H_2S von As^{III} befreite Säure mit A. und konzentriert sie aufs neue, wobei dann der Rest der HNO_3 als Ester entweicht. J. U. Lloyd (*Pharm. J.* [3] **11**, 151; *J. B.* **1880**, 270).

Man setzt der Mischung von P und HNO_3 eine kleine Menge Br oder besser Br und J zu. Es bildet sich zunächst PBr_5, welches durch W. sofort nach: $PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$ zersetzt wird; die HBr wird ihrerseits sogleich nach: $6HBr + 2HNO_3 = 3Br_2 + 4H_2O + 2NO$ zerlegt; das freie Br wirkt wieder auf neue Mengen P ein und der Prozeß wiederholt sich in derselben Weise. Als passendes Verhältnis empfiehlt es sich, 1 T. P, 6 T. HNO_3 von D. 1.42, 1 T. W. und soviel Br anzuwenden, daß auf 50 T. P etwa 1 T. Br kommt. Man bringt zuerst den P mit der HNO_3 und dem W. zusammen und läßt dann das Br tropfenweise und unter Abkühlung zufließen, um eine zu heftige Rk. und dadurch herbeigeführte Explosionen zu vermeiden. Noch sicherer werden letztere verhütet, wenn man eine dreimal so große Menge von W. anwendet und zuerst P und Br zusammenbringt und erst dann die HNO_3 hinzufügt. Markoe (*Arch. Pharm.* [3] **9**, 531; *J. B.* **1876**, 198).

Eine Spur J beschleunigt die Rk. wesentlich. Horn (*Pharm. J.* [3] **10**, (1879) 468; *J. B.* **1879**, 226). — Bei Anwesenheit von J geht die Oxydation des P zu H_3PO_4 mittels HNO_3 rascher und glatter von statten. Der Zusatz von J hat sich nach der Konz. der Säuren, wie nach der herrschenden Lufttemp. zu richten und beträgt zwischen 0.3 und 0.6 g auf 100 g Phosphor. Ziegeler (*Pharm. C.-H.* **26**, 421; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 163).

d) Bei der Darst. von HJ aus J, P und H_2O erhält man nach dem Abdestillieren des HJ eine syrupdicke Fl., welche H_3PO_3 und H_3PO_4 mit einer geringen Menge HJ enthält. Man gießt die Fl. in eine Schale, zersetzt den HJ durch eine sehr kleine Menge von roter HNO_3, filtriert vom ausgeschiedenen J ab, oxydiert die H_3PO_3 durch Erhitzen mit HNO_3 und dampft zur Syrupsdicke ab. Die erhaltene Säure ist, selbst wenn der angewandte P Spuren von As und S enthielt, frei von H_3AsO_4 und H_2SO_4, sowie auch von Jod. Mich. Pettenkofer (*Ann.* **138**, 57; *J. B.* **1866**, 138).

2. *Aus Phosphaten.* — a) $(NH_4)H_2PO_4$ wird in h. konz. HCl gelöst, die erkaltete Lsg. vom ausgeschiedenen NH_4Cl abgesaugt, gelinde erhitzt und in Anteilen mit HNO_3 zur Zerstörung des NH_3 und der HCl durch Erhitzen versetzt. Die HNO_3 wird schließlich durch Erhitzen der Lsg. in einer Pt-Schale entfernt. Da das gewöhnlich im Handel vorkommende $(NH_4)_2HPO_4$ unrein ist, wird es, in sd. W. gelöst, mit HCl bis zur schwach sauren Rk. (mit Methylorange) versetzt; das sich ausscheidende $(NH_4)H_2PO_4$ wird durch Umkristallisieren gereinigt. Ist das käufliche Prod. mit As verunreinigt, so muß es vorher von diesem befreit werden. Joly (*Compt. rend.* **102**, 316; *Ber.* **19**, Ref. 179; *J. B.* **1886**, 353; *Dingl.* **262**, 551; *J. B.* **1886**, 1920).

b) Man löst und suspendiert $Cu_3(PO_4)_2$ in verd. H_3PO_4 und entfernt das Cu durch Elektrolyse. Man kann hierdurch leicht reine H_3PO_4, D. 1.75, erhalten. Warren (*Chem. N.* **68**, 66; *C.-B.* **1893** II, 560).

c) Pulver von $AlPO_4$ wird mit Sn- und Weißblechabfällen gemischt und in einem eisernen Behälter stark erhitzt. Es bildet sich Zinnphosphat und freie H_3PO_4, während metallisches Fe abgeschieden wird. Die Sn-Abfälle sollen vorher mit HCl benetzt werden. Gutensohn (*Engl. Pat.* 4259 (1880); *Ber.* **14**, (1881) 2605).

d) Man digeriert natürliche Phosphate einige Stunden mit HFl, wobei man das verdampfende W. ersetzt, vertreibt endlich den kleinen Überschuß von HFl und erhält eine dicke syrupartige Fl., deren Filtrat sehr reine H_3PO_4 enthält. Man muß die käufliche HFl mit mehr als der Hälfte W. verdünnen und das Phosphatpulver in kleinen Anteilen unter Umrühren eintragen, da die Rk. $Ca_3(PO_4)_2 + 6HFl = 3CaFl_2 + 2H_3PO_4$ äußerst energisch verläuft. NICOLAS (*Compt. rend.* **111**, (1890) 974; *Ber.* **24**, Ref. 68; *C.-B.* **1891** I, 253). S. auch PERSOZ (*Compt. rend.* **49**, (1859) 91; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 224; *J. B.* **1859**, 74).

e) Man fällt eine Lsg. von $NaPO_3$ in eiskaltem W. mit einer k. Lsg. von $Pb(CH_3COO)_2$, zersetzt den Nd. mit H_2S und filtriert. Die so erhaltene Fl. ist nur mit wenig HPO_3 verunreinigt. ODLING (*Chem. Soc. Quart. J.* **7**, (1855) 17; *J. B.* **1854**, 302). — Um reine H_3PO_4 für medizinische Zwecke direkt aus Na_2HPO_4 zu gewinnen, leitet man in die konz. Lsg. HCl-Gas ein, wobei sich NaCl ausscheidet. Auf diesem Wege wird fast das gesamte Na ausgeschieden; trotzdem ist die Methode aber technisch nicht verwertbar, weil die H_3PO_4 vom NaCl durch Waschen mit A. oder mit konz. HCl abgeschieden werden müßte und beides zu teuer wäre. Ferner ist die Anwesenheit auch nur geringer Mengen H_2SO_4 sehr störend, da das Na_2SO_4 sich schlecht absetzt und der syrupförmigen H_3PO_4 gelatinöse Beschaffenheit gibt. Verwendet man zur Zers. des Na_2HPO_4 gerade die theoretische Menge HCl, so wird nicht die gesamte H_3PO_4 in Freiheit gesetzt, sondern es bildet sich auch NaH_2PO_4; eine vollständige Abscheidung der H_3PO_4 erfolgt bei einem Überschusse von HCl und das Minimum dieses Überschusses, welches vollständige Zers. herbeiführt, ist 0.685 Mol. HCl. GEORGE WATSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 224; *C.-B.* **1892** I, 809).

3. *Aus Knochenasche.* — Die weißgebrannten Rindsknochen enthalten nach BERZELIUS in 100 T.: 86 T. $Ca_3(PO_4)_2$, 6 T. $CaCO_3$, 5 T. $CaFl_2$ und 3 T. $Mg_3(PO_4)_2$; andere Beinasche verhält sich ähnlich. — a) Man digeriert 100 T. Knochenasche mit ungefähr 96 T. konz. H_2SO_4, welche mit der zehn- bis sechzehnfachen Menge W. verdünnt ist, seiht die gelöste H_3PO_4 durch Leinen, wäscht das darauf bleibende $CaSO_4$ mit W., dampft die erhaltene Fl. ab, scheidet sie von dem auskristallisierendem $CaSO_4$ durch erneutes Kolieren und reinigt sie nun in verschiedener Weise. — Die konz. H_2SO_4 muß As-frei sein, sonst geht dieses in die H_3PO_4 über. Die Digestion der Knochenasche mit der verdünnten H_2SO_4, welche in Porzellan-, Steingut- oder Pb-Gefäßen unter öfterem Umrühren vorgenommen wird, muß einen oder mehrere Tage dauern, und zuletzt bis zum Kochen gesteigert werden. Auch ungepulverte Knochenasche ist anwendbar; sind die Stücke zu einem Brei zergangen, so ist die Zers. vollständig. Bei zu wenig H_2SO_4 bleibt $Ca_3(PO_4)_2$ in der H_3PO_4 gelöst und weiterer Zusatz von H_2SO_4 zu der konz. Fl. fällt daraus $CaSO_4$, das in der mit H_2SO_4 übersättigten Fl. fast unl. ist. Die überschüssige H_2SO_4 läßt sich durch stärkeres Abdampfen entfernen, aber $MgSO_4$, welches bei stärkerem Erhitzen unter Austreibung der H_2SO_4 in $Mg_3(PO_4)_2$ übergeht, so wie einige Oxyde, wie dasjenige des Fe, bleiben immer beigemengt.

Bei Anwendung von 90 T. H_2SO_4 auf 100 T. Knochenasche bleibt etwas $Ca_3(PO_4)_2$ unzersetzt, bei Anwendung gleicher Teile ist etwas H_2SO_4 überschüssig. FUNCKE (*N. Tr.* **8**, II, 3). — LIEBIG (*Ann.* **9**, (1834) 255; **11**, (1834) 260) wendet gleiche Teile Knochenasche und konz. H_2SO_4 an, versetzt die vom $CaSO_4$ geschiedene und weit abgedampfte Lsg. der H_3PO_4 in der Kälte solange mit konz. H_2SO_4, als sich noch $CaSO_4$ abscheidet, seiht die mit W. verd. Fl. durch Leinen, preßt aus, dampft wieder ab, fügt weiter konz. H_2SO_4 hinzu, bis keine Fällung mehr erfolgt und befreit nun das Filtrat durch Abdampfen bis zum Glühen von der überschüssigen H_2SO_4. Der Rückstand ist frei von Ca-Salzen und H_2SO_4, enthält aber noch Mg, von welchem es nur durch Auflösen in A. oder Fällen mit $(NH_4)_2CO_3$ befreit werden kann. — Um die zurückbleibende, swl. H_3PO_4 aus den mittels H_2SO_4 aufgeschlossenen Calciumphosphaten durch Naßmahlung nach der Mischung zu gewinnen, läßt man die Mischung von $Ca_3(PO_4)_2$ mit H_2SO_4 ungefähr 1 Stunde nach der Mischung durch eine Naßmühle laufen. Durch Filterpressen mit Auswaschung läßt sich H_3PO_4 vollständig gewinnen, soweit sie nicht mit Al oder Fe in unl. Verb. vorhanden ist. H. u. E. ALBERT (*D. R.-P.* 12501, (1880); *Ber.* **14**, (1881) 382).

Um die aus der Knochenasche durch H_2SO_4 erhaltene H_3PO_4 von Ca- und Mg-Salzen möglichst zu befreien, dienen A. oder NH_3.

α) *Reinigung durch Alkohol*: Man schüttelt die zur Syrupsdicke abgedampfte Lsg. der H_3PO_4 mit überschüssigem A., filtriert vom Unlöslichen ab, welches aus den Ca- und Mg-Salzen der H_2SO_4 oder H_3PO_4 besteht (etwa vorhandene As_2O_3 bleibt gelöst. WACKENRODER) und gewinnt den A. durch Destillation wieder. Hierbei bildet sich eine gewisse Menge der Äthylester von H_2SO_4 und von H_3PO_4, BÜCHNER, LIEBIG (*Ann.* **9**, (1834) 254), weshalb die H_3PO_4 beim weiteren Abdampfen eine gelbe Farbe annimmt und C_2H_4 bildet; Glühen der Säure zerstört diese Verb. unter einer, durch etwas HNO_3 oder H_2SO_4 zu hebenden Schwärzung der Säure. — Auch kann man käufliche H_3PO_4 aus Knochen in A. unter Zusatz von H_2SO_4 lösen, oder die digerierte Menge von Knochenasche und verd. H_2SO_4 sogleich mit A. ausziehen. Vgl. TROMMSDORFF (*N. Tr.* **1**, I, 51; **2**, I, 354); TROMMSDORFF SOHN (*N. Br. Arch.* **11**, 229).

β) *Reinigung durch NH_3*: Man sättigt das von der Zers. der Knochenasche mit verd. H_2SO_4 erhaltene Filtrat mit $(NH_4)_2CO_3$, welches $Ca_3(PO_4)_2$ und $(NH_4)MgPO_4$ fällt, deren vollständige Ausscheidung durch Erwärmen begünstigt wird. Das durch Abdampfen des Filtrats erhaltene Ammoniumphosphat wird durch längeres Glühen und Schmelzen im Porzellan- oder Pt-Tiegel vom NH_3 befreit. Da hierbei HPO_3 zurückbleibt, ist dieselbe durch Auflösen in W. und Kochen der Lsg. wieder in H_3PO_4 zurückzuverwandeln. — Aber auch durch langes Glühen läßt sich nach DULONG (*Mém. d'Arcueil* **3**, 444) und BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 278) nicht das gesamte NH_3 austreiben, und bei Weißglut bildet sich nach DULONG Platinphosphid. — Außerdem wird bei Anwendung von Porzellantiegeln die Glasur stark angegriffen; bei Benutzung von Pt-Tiegeln muß Kohle und organische Substanz auf das sorgfältigste abgehalten werden, weil sonst P reduziert und leicht schmelzbares Platinphosphid gebildet wird, wodurch der Pt-Tiegel durchlöchert wird.

γ) *Gregorys Reinigungsmethode:* Die Lsg. von H_3PO_4, aus welcher die Ca-Salze nach der Methode von LIEBIG durch einen Überschuß von H_2SO_4 abgeschieden worden sind, wird zur Syrupsdicke eingedampft und gelinde geglüht, um die H_2SO_4 zu verjagen. Das so erhaltene Glas wird in kochendem W. gelöst, die vollkommen klare Lsg. eingedampft und 1/4 Stunde lang bei ungefähr 315° erhalten, bei welcher Temp. die Verflüchtigung von H_3PO_4 beginnt. Hierbei scheidet sich in beträchtlicher Menge ein weißes Pulver aus, welches aus 3 Mol. H_3PO_4 und 2 Mol. MgO besteht. Man läßt die syrupförmige M. erkalten, behandelt sie mit k. W. und filtriert. Das Filtrat enthält reine H_3PO_4. GREGORY (*Ann.* **54**, (1845) 94). — Die so erhaltene H_3PO_4 ist nicht rein, sondern enthält noch Spuren von Mg und Na. Der von GREGORY für abnormes $Mg_3(PO_4)_2$ gehaltene, weiße Nd. enthält ungefähr 8% Na_2O und ist $2NaPO_3,3Mg(PO_3)_2$, MADDRELL (*Phil. Mag.* [3] **30**, (1847) 322; *J. B.* **1847/48**, 355).

b) Man löst die Knochenasche in einer möglichst kleinen Menge HNO_3, mischt die noch h. Lsg. mit $Pb(CH_3CO_2)_2$, digeriert das gefällte $Pb_3(PO_4)_2$ einige Stunden mit der Fl., die etwas überschüssiges $Pb(CH_3CO_2)_2$ enthält, um das in geringer Menge niedergerissene $Ca_3(PO_4)_2$ zu zersetzen, wäscht das $Pb_3(PO_4)_2$ auf dem Filter mit kochendem W. völlig aus, trocknet und glüht es, um etwa vorhandene organische Materien zu zerstören, und zersetzt 100 T. desselben durch Digestion mit 33.25 T. konz. H_2SO_4 400 T. W., filtriert, dampft ab, entfernt die H_2SO_4 durch Glühen im Pt-Tiegel, löst den Rückstand in W. und fällt das Pb durch H_2S. BERZELIUS (*Lehrb.* 2, 61). RODER (*Pharm. C.-B.* **1851**, 367; *J. B.* **1851**, 313).

c) Man digeriert 1 T. Knochenasche mit 1 T. HCl, D. 1.18, und 4 T. W., fügt der klar abgegossenen Fl. 1½ T. trocknes Na_2SO_4 hinzu, preßt das ausgeschiedene $CaSO_4$ ab, sättigt die Lsg. bei Siedehitze mit Na_2CO_3, filtriert, fällt mit $BaCl_2$, wäscht den Nd. von $Ba_3(PO_4)_2$ und $BaSO_4$ gut aus und zersetzt ihn mit 1 T. H_2SO_4, D. 1.71, und 3 T. Wasser. NEUSTADTL (*Dingl.* **159**, 441; *J. B.* **1861**, 897).

d) Man zersetzt die mit W. angerührte Knochenasche durch $H_2C_2O_4$, filtriert und dampft ein; die überschüssige $H_2C_2O_4$ zersetzt sich beim Abdampfen, und man erhält von Metallen freie (aber Mg- und Na-haltige, KRAUT) H_3PO_4. L. THOMPSON (*Pharm. J.* 8, 523; *Pharm. C.-B.* **1849** 653; *J. B.* **1849**, 229).

e) Man fällt aus der Lsg. der Knochenasche die H_3PO_4 durch Digerieren mit Fe_2O_3 oder Al_2O_3 nieder, setzt den Nd. durch sd. konz. H_2SO_4 in wasserfreie Sulfate und freie H_3PO_4 um, zieht letztere nebst der überschüssigen H_2SO_4 durch A. aus, destilliert den A. aus der abgegossenen, klaren Fl. ab, dampft ein und verjagt die H_2SO_4 durch Erhitzen. BERSOZ (*Compt. rend.* **49**, 91; *J. B.* **1859**, 74).

f) Knochenasche oder $Ca_3(PO_4)_2$ enthaltende Massen werden mit 30%iger H_2SO_4 angerührt, und die H_3PO_4 wird mit Dampf und h. W. ausgezogen. Wendet man konz. H_2SO_4 an, so entsteht viel HPO_3, welche die vollständige Ausfällung des $CaSO_4$ durch $Ba_3(PO_4)_2$ verhindert. Zu dem h. Auszug von H_3PO_4 setzt man frisch gefälltes $Ba_3(PO_4)_2$, bis die Lsg. Ba enthält, das dann durch vorsichtigen Zusatz der noch $CaSO_4$ enthaltenden H_3PO_4-Lsg. ausgefällt wird. Es ist noch etwas $CaSO_4$ in Lsg., welches durch Zusatz einer Lsg. von frisch gefälltem BaC_2O_4 in H_3PO_4 abgeschieden wird. Man erhält so eine mit $Ca_3(PO_4)_2$ gesättigte, nur Spuren von Ba enthaltende H_3PO_4. A. Rose (*D. R.-P.* 12372, (1880); *Chem. Ztg.* **5**, 160; *J. B.* **1881**, 1264).

Eine vollständige Reinigung der durch Auslaugen von Rohphosphaten mittels verd. H_2SO_4 im großen gewonnenen H_3PO_4 durch Osmose mit Hilfe von starkem Pergamentpapier ist, selbst wenn man von H_3AsO_4 und H_2SO_4 absieht, weder bei gewöhnlicher Temp. noch bei 70° bis 85° zu erreichen. Die Reinigung ist in der Kälte besser als in der Wärme, vollzieht sich aber bei höherer Temp. erheblich schneller. Der Konzentrationsgrad der Säure ist von keinem wesentlichen Einfluß auf den Reinigungsgrad. Die osmotische Wirksamkeit des Pergamentpapiers nimmt rasch ab, selbst bei jedesmaliger sorgfältiger Reinigung mit W. und HCl. Die Reinigung ist um so vollständiger, je kürzer der Prozeß dauert; da aber die Ausbeute natürlich in gleichem Maße sinkt, so läßt sich dieser Umstand nur in sehr geringem Grade verwerten. Th. Meyer (*Chem. Ztg.* **13**, 906; *C.-B.* **1889** II, 310).

4. *Aus Mineralien und Thomasschlacke.* — a) Natürliches, nicht zerstoßenes Phosphat wird in hölzernen Gefäßen ungefähr 24 Stunden mit verdünnter HCl in Berührung gelassen, die klare Fl. vom Bodensatze abgegossen und mit H_2SO_4 von 50° Bé. vermischt, wobei ein Brei, welcher beim Abpressen $CaSO_4$ hinterläßt, und eine Fl., welche nach dem Eindampfen im Liter 400 bis 500 g P_2O_5 und 100 bis 40 g HCl enthält, entstehen. Je kalkärmer das Phosphat ist, um so weniger H_2SO_4 wird verbraucht und um so weniger H_3PO_4 geht mit den Preßrückständen (sie enthalten bis zu 15% H_3PO_4 zurück) verloren. Colson u. Guéret (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, 563; *Ber.* **13**, 1487; *J. B.* **1880**, 1288). — Man unterwirft die H_3PO_4-haltigen Mineralien nach der äußeren Reinigung der Einw. von HCl und versetzt die verdünnte, filtrierte oder auch dekantierte Lsg. mit einer konz. Lsg. von Natriumsulfat. Das Filtrat enthält neben freier H_3PO_4 nur NaCl, das durch Kristallisation entfernt werden kann. A. Houzé (*Chem. Ind.* **1880**, 140; *J. B.* **1880**, 1289).

b) Die Schlacken, welche man bei der Entphosphorung des Roheisens in der Bessemerbirne erhält, werden in W. gebracht, granuliert, vom Fe durch den Magneten befreit und darauf in Pulverform mit gewöhnlicher HCl behandelt. Man versetzt die Lsg. mit gebranntem Kalk in Pulverform oder Stücken und glüht den rohen Nd. nach dem Trocknen und Vermischen mit Na_2SO_4 (auf 3 Na_2O : 1 P) und gepulverter Kohle unter Luftzutritt. Die aus dem Ofen kommende M. wird wie üblich weiter verarbeitet. S. G. Thomas (*Ber.* **13**, (1880) 1150 u. 1489; *C.-B.* **1881**, 671; *J. B.* **1881**, 1243; *Engl. Pat.* 2414 (1879) u. 3196 (1879)). — Die Schlacken werden zuerst einem reduzierenden Schmelzen in einem Schachtofen unter Zusatz von 30 bis 40% SiO_2 bei möglichst hoher Temp. unterworfen; das Prod., eine an P reiche Legierung, wird in W. abgestochen, worauf man die erhaltenen Granalien unter Druck und Erwärmung in HCl oder H_2SO_4 löst. Die erhaltene verd. H_3PO_4 wird durch Eindampfen konzentriert. G. Rocoeur (*Ber.* **16**, (1883) 814; *D. R.-P.* 21240 (1882); *Dingl.* **249**, (1883) 440; *J. B.* **1883**, 1666). — Der zu feinem Pulver zerkleinerte Lech wird mit Natriumsulfat gemischt und in einem mit so wenig wie möglich oxydierender Flamme wirkenden Ofen geglüht. Dabei bildet der P unter Wärmeentw. Alkali- sowie Manganphosphate neben Sul-

fiden und Oxyden. Die M. wird zur Gewinnung des Alkaliphosphates mit W. ausgelaugt. G. ROCOEUR (*D. R.-P.* 25258 (1882); *Ber.* **17**, (1884) Ref. 121; *Dingl.* **253**, (1884) 135; *J. B.* **1884**, 1711). Nach C. SCHEIBLER (*Wagners Jahresb.* **1884**, 42; *D. R.-P.* 25020) werden die Schlacken einem sorgfältigen Glühprozeß bei reichlichem Luftzutritt ausgesetzt und sodann mit W. oder Wasserdampf behandelt, um sie äußerst fein zu zerkleinern; über die weitere Behandlung vgl. R. HASENCLEVER (*Z. d. Ver. d. Ing.* **1884**, 206; *C.-B.* **1884**, 764; *J. B.* **1884**, 1711). — Zur Gewinnung der H_3PO_4 in Verbindung mit dem Thomasprozesse benutzt man vorteilhaft statt des gewöhnlichen Kalkzuschlages einen solchen von calcinierter Soda; hierbei bildet sich Natriumsilikat und -phosphat, welche durch Extraktion der Schlacke mit h. oder k. W. ausgezogen werden. Bei Si-reichen Erzen kann man auch vorher einen Zuschlag von Kalk geben und erst in der zweiten Periode, nach der Entfernung der ersten Schlacke, die Soda hinzufügen. L. BLUM (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **44**, 225; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **33**, 514; *C.-B.* **1885**, 576 u. 927). — Die zerkleinerten, eventuell gerösteten Eisenerze, Schlacken usw. werden in eisernen Pfannen mit der zur B. von Na_3PO_4 nötigen Menge NaOH (3 Äq. NaOH auf 1 Äq. P_2O_5) erhitzt; aus der Lauge werden dann durch Hindurchpressen von CO_2 und Luft SiO_2, Al, Fe und Mn gefällt, nach dem Filtrieren Na_2CO_3 durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht und schließlich die H_3PO_4 mit Kalkmilch niedergeschlagen. A. ADAIR u. W. THOMLINSON (*Engl. Pat.* 747 (1883); *Ber.* **17**, (1884) Ref. 187; *J. B.* **1884**, 1723). — Bestehen die zu verarbeitenden Materialien aus Schlacken vom basischen Entphosphorungsverfahren oder aus P-haltigen Eisenerzen, in welchen P an Ca gebunden zu sein scheint, so werden an Stelle der Ätzalkalien die Karbonate (mindestens 2 Äq. auf 1 Äq. P_2O_5) verwendet, und es ist meist unnötig, die Rk. durch Wärme zu unterstützen. Auch mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ kann der Aufschluß erfolgen, und zwar in ähnlicher Weise. Das $(NH_4)_2CO_3$ kann aus dem wss. Extrakte durch Dest. entfernt und das $(NH_4)_3PO_4$ durch Auskristallisieren gewonnen werden, oder der wss. Auszug wird mit soviel $Ca(OH)_2$ versetzt, als zur Bindung der H_3PO_4 und zur Austreibung des NH_3 nötig ist. Enthalten die zu verarbeitenden Materialien SiO_2, so wird ihnen vor der Behandlung mit den alkal. Fll. CaO zugemischt. A. ADAIR u. W. THOMLINSON (*Dingl.* **255**, (1885) 35; *J. B.* **1885**, 2066). — Das P-haltige Fe wird mit Natriumsulfat im Soda-Drehofen geschmolzen. Die erkaltete und gebrochene Masse wird mit W. ausgelaugt, aus dem man beim Verdampfen Na_3PO_4, $12H_2O$ erhält. Dieses zerlegt man durch Rauchgase nach: $2Na_3PO_4 + CO_2 + H_2O = 2Na_2HPO_4 + Na_2CO_3$ und zersetzt schließlich mittels H_2SO_4. L. IMPERATORI (*D. R.-P.* 34412 (1885); *Ber.* **19**, (1886) Ref. 190; *J. B.* **1886**, 2034). — Zerkleinerte Rohphosphate, welche CaO oder $CaCO_3$ enthalten, werden bei 400° einem Strome von SO_2 ausgesetzt. Die entstandenen Verbb., CaS und $CaSO_3$, werden unter Luftzutritt geglüht oder mit SO_2 und der erforderlichen Menge Luft erhitzt und dadurch in $CaSO_4$ umgewandelt. HCl zieht aus den so behandelten Prodd. nur H_3PO_4 aus. P. DIETRICH (*D. R.-P.* 32096 (1885); *Ber.* **18**, (1885) Ref. 466; *Dingl.* **257**, (1885) 484; *J. B.* **1885**, 2067). — Die durch Absieben und Schlämmen von Metallen befreiten gemahlenen Phosphate werden mit einer lauwarmen Lsg. von $NaHCO_3$ in der fünf- bis fünfzehnfachen Menge W. verrieben, die Lsgg. in Filterpressen vom Rückstande, der ausgewaschen wird, getrennt, und bei Siedehitze auf einmal mit Kalkbrei in solcher Menge versetzt, daß auf 7 Gew.-Teile P_2O_5

9 Gew.-Teile CaO kommen. Das $Ca_3(PO_4)_2$ wird gewaschen, getrocknet und in üblicher Weise weiter behandelt. Sollen Fe-haltige Phosphate benutzt werden, so müssen dieselben vorher unter Zumischung von $NaHCO_3$ und Kohle durch Glühen reduziert werden. GEORG LUCHS (*D. R.-P.* 32898 (1885); *Ber.* **18**, (1885) Ref. 678; *J. B.* **1885**, 2068). — Zur Gewinnung von H_3PO_4 aus natürlichem Calciumphosphat mittels H_2SO_4 eignen sich nur an Fe und Al arme Materialien, weil durch einen größeren Gehalt an diesen Substanzen die Preßrückstände schleimig werden und das Auspressen erschweren. (*Dingl.* **255**, (1885) 35; *J. B.* **1885**, 2066). — In Apt (Vaucluse) wird das Phosphat in verbleiten Gefäßen mit Rührwerken mittels H_2SO_4 von 14° Bé. aufgeschlossen. Die Konz. der H_3PO_4-Lsg. geschieht in Bleipfannen in einem Flammenofen oder weniger vorteilhaft mit Dampf. DREYFUS (*Dingl.* **255**, 35; *J. B.* **1885**, 2066).

c) Um lösliche H_3PO_4 aus mineralischen Phosphaten und Entphosphorungsschlacke zu erhalten, werden dieselben mit HCl von solcher Konz. behandelt, daß die Ausscheidung von gallertartigem Calciumsilikat und die Wiederausfällung bereits gelöster H_3PO_4 gehindert wird. Dies geschieht entweder in geschlossenen Gefäßen unter Erwärmung auf 80° bis 90° oder in offenen Gefäßen unter Zusatz von Fe-Spänen, um $FePO_4$ zu bilden. Letzteres wird durch Behandlung mit Alkalisulfiden in Alkaliphosphat und FeS umgesetzt, das letztere ausgewaschen und die Lsg. bis zur Abscheidung des Alkaliphosphats konzentriert. DREVERMANN (*D. R.-P.* 16168 (1881); *Ber.* **15**, (1882) 743; *Dingl.* **257**, 407; *J. B.* **1885**, 2068).

d) Man kocht Thomasschlacke mit einer Lsg. von $H_2C_2O_4$, wobei die Gesamtmenge der H_3PO_4 neben Mn und Fe in Lsg. geht, während CaC_2O_4 usw. zurückbleibt. Durch Zusatz von NH_3 fällt man aus der Lsg. FeC_2O_4 und MnC_2O_4 aus, während $(NH_4)_2C_2O_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$ und SiO_2 in der Lsg. bleiben; nach dem Eindampfen kristallisiert $(NH_4)_2C_2O_4$ aus und den Rest dieses Salzes fällt man mit $CaHPO_4$. Die verbleibende Lsg. von $(NH_4)_2HPO_4$ und SiO_2 gibt durch Abdampfen und Glühen NH_3 ab und hinterläßt einen aus SiO_2 und H_3PO_4 bestehenden Rückstand, aus welchem man die H_3PO_4 ausziehen kann. G. DEUMELANDT (*D. R.-P.* 38282 (1885); *Ber.* **20**, Ref. 154; *J. B.* **1887**, 2544).

e) Die Schlacke aus dem basischen Prozesse wird fein gepulvert, geröstet, um das FeO in Fe_2O_3 zu verwandeln, und mit HCl behandelt. Wenn nicht genügend Fe_2O_3 vorhanden ist, um mit der vorhandenen H_3PO_4 Phosphat bilden zu können, wird es in Form von Puddelschlacke zugesetzt. Das FeO kann auch durch Cl, Zusatz von MnO_2 oder Einblasen von Luft in der Lsg. höher oxydiert werden. Aus der abgezogenen Lsg. wird dann durch $Ca(OH)_2$ Ferriphosphat gefällt, das ausgewaschen, getrocknet und durch H_2SO_4 zersetzt wird. THOMAS u. TWYNAM (*Engl. P.* 438 (1883); *Ber.* **17**, (1884) Ref. 147).

f) Die gröblich gepulverten Schlacken des basischen Entphosphorungsprozesses oder natürliche Phosphate werden mit soviel konz. H_2SO_4 gemischt, daß die Gesamtmenge der H_3PO_4 in wasserl. Form ausgeschieden wird. Die M. wird mit wenig W. ausgelaugt und wie üblich weiter behandelt. SCHLIWA (*D. R.-P.* 27924 (1883); *Ber.* **17**, (1884) Ref. 391).

Übersicht über die Industrie der H_3PO_4-Extraktion: TH. MEYER (*Z. angew. Chem.* **18**, 1382; *C.-B.* **1905** II, 994).

V. *Physikalische Eigenschaften der kristallisierten H_3PO_4 und ihrer Hydrate.* a) H_3PO_4. — Wird eine konz. Lsg. von H_3PO_4 eingedampft und dabei der Punkt erreicht, bei welchem das Kochen und Spritzen plötzlich aufhört, so

besteht der Rückstand aus fast reiner H_3PO_4. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, 417; *Ber.* **24**, Ref. 766; *C.-B.* **1892** II, 31).

1. *Kristallform, Löslichkeit.* — Die wss. Lsg. von H_3PO_4, zu einem dünnen Syrup abgedampft und ruhig hingestellt, kristallisiert in geraden, schwach geschobenen, vierseitigen und in breit gedrückten sechsseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen, die nach den Seitenflächen der rhombischen Säule leicht spaltbar sind. Die Kristalle sind wasserhell, klar und spröde. SÜERSEN (*Scher. J.* **8**, 125). STEINACHER (*Gehl.* **1**, (1803) 577). STROHMEYER (*Grundr. d. theor. Chem.* **1**, 248). — Wird einer H_3PO_4-Lsg., deren W.-Gehalt durch Bestimmung der D. bekannt ist, soviel W. durch Verdampfen entzogen, daß die zurückbleibende Säure genau der Zus. H_3PO_4 entspricht, so erstarrt sie beim Erkalten zu sehr schönen, durchsichtigen, prismatischen Kristallen. LINDNER u. G. KRÄMER (*Ber.* **2**, 310; *C.-B.* **1869**, 58; *J. B.* **1869**, 236). — Kristalle von H_3PO_4 hatten sich aus glasiger käuflicher Säure beim Aufbewahren in einem nicht gut schließenden Gefäße an den Stengeln und besonders am Boden in einer dickfl. Mutterlauge gebildet. E. ZETTNOW (*Pogg.* **145**, (1872) 643; *J. B.* **1872**, 207). — Die durch Konz. einer Lsg. erhaltene H_3PO_4 erstarrt mit der Zeit, wenngleich schwieriger als geschmolzene H_3PO_3, dagegen beginnt die Kristallisation augenblicklich, wenn man die Fl. mit etwas kristallisierter Säure in Berührung bringt. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 967; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115). — Man erzielt eine schnelle Kristallisation von H_3PO_4 durch Hineinwerfen eines Kristalles von Glaubersalz in die bis zu D. 1.850 abgedampfte Lsg. Eine weitere Konz. ist nicht vorteilhaft, da schon bei D. 1.875 die Lsg. der H_3PO_4 gelatiniert und reichliche Mengen von $H_4P_2O_7$ und HPO_3 enthält. Das kleinste Fragment der auf diese Weise kristallisierten Säure reicht hin, um große Mengen der fl. Säure von D. 1.850 zum Kristallisieren zu bringen. Das Prod. stellt eine sehr zerfließliche M. dar. H. P. COOPER (*Pharm. J.* [3] **12**, 371; *J. B.* **1881**, 191).

Wird ein Kristall von H_3PO_4 in eine wss. Lsg. der Säure von D. 1.750 gebracht, so beginnt augenblicklich Kristallisation unter starker Wärmeentw., langsamer erfolgt die Ausscheidung aus einer Säure von D. 1.660, aber aus dieser in deutlich ausgebildeten, durchscheinenden, prismatischen Nadeln. Kristalle verschiedener Salze sind unfähig, in der konzentrierteren wss. Säure Kristallisation hervorzurufen. Während durch bloßes Abdampfen bis zu D. 1.860 keine Kristallisation eingeleitet werden kann, erhält man durch Abdampfen im Vakuum durchscheinende, tafelförmige Kristalle, welche an der Luft unter Wärmeentw. sofort undurchsichtig werden. Die aus einer Lsg. von D. 1.800 im Vakuum erhaltenen Kristalle sollen in einer Säure von schwächerer Konz. keine Kristallisation hervorrufen; andererseits sollen die aus schwächeren Lsgg. ausgeschiedenen Kristalle in einer Säure von höherer D. als 1.800 keine Kristalle bilden (wozu der Referent (SCHERTEL) bemerkt, daß vom Autor versäumt wird, anzugeben, ob die aus Säuren verschiedener Konz. erhaltenen Kristalle gleichartig sind). HUSKISSON (*Pharm. J.* [3] **14**, 644; *Ber.* **17**, Ref. 161; *J. B.* **1884**, 359). — Die Kristalle von H_3PO_4 scheinen dem orthorhombischen Systeme anzugehören. A. JOLY (*Compt. rend.* **100**, 447; *Ber.* **18**, Ref. 175; *J. B.* **1885**, 435).

H_3PO_4 ist in W. leichtlöslich. SÜERSEN.

2. *Thermisches.* α) *Schmelzpunkt.* — F. 38.6°, J. THOMSEN (*Ber.* **7**, (1874) 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115); 41.75°, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 441; *J. B.* **1878**, 35); 36.6°, BORODOWSKY (*Z. physik. Chem.* **43**, (1903) 75; *C.-B.* **1903** I, 910; *J. russ. phys. Ges.* **35**, (1903) 128; *C.-B.* **1903** I, 1115). — Die Säure bleibt bis zu 38° fl.

und läßt im Augenblicke des Erstarrens das Thermometer auf 40.5° steigen; durch die geringste Spur von W. wird der F. erniedrigt. BERTHELOT.

Über Erstarrungspunkte von Gemischen von H_3PO_3 und H_3PO_4 vgl. bei Unterphosphorsäure, S. 127.

β) *Bildungswärme.* — Der kristallisierten Säure (H_3,P,O_4): 302560 cal., der geschmolzenen Säure (H_3,P,O_4): 300040 cal., der wss. Lsg. (H_3,P,O_4,aq.): 305250 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115). — H_3,P,O_4 (krist.): + 302600 cal.; (geschmolzen): + 300080 cal., H_3,P,O_4,aq. (gelöst): + 305290 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, 133; *J. B.* **1875**, 76). — P_2O_5 (fest) + $3H_2O$ (fest): $P_2O_5,3H_2O$ (fest) .... + 29.6 Kal. A. JOLY.

$P + 4O + 3H = H_3PO_4$ (fest) .... + 305830 cal.,
$P + 4O + 3H = H_3PO_4$ (geschmolzen) .... + 303320 cal.,
$P + 4O + 3H = H_3PO_4$ (gelöst) .... + 308530 cal.

H. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, 552; *C.-B.* **1903** I, 808).

$H_4P_2O_7$ (fest) + H_2O (fl.) = $2H_3PO_4$ (fest) .... + 6.97 Kal.,
$H_4P_2O_7$ (fl.) + H_2O (fl.) = $2H_3PO_4$ (fl.) .... + 9.09 Kal.,
$H_4P_2O_7$ (gel.) + H_2O (fl.) = $2H_3PO_4$ (gel.) .... + 4.25 Kal.

H. GIRAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 961; *C.-B.* **1903** I, 125).

Unter der Annahme von vierwertigem P, dessen Wärmewert bei der geringen Differenz zwischen den Zahlen für drei- und fünfwertigen diesen gleichgesetzt werden kann, und einem Wärmewert von —71.228 für eine O-Valenz berechnet sich für O-P≡(OH)$_3$ eine Bildungswärme von 283298 cal. gef. 300080 cal. J. CLARK THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, 145; *C.-B.* **1907** I, 1306).

γ) *Neutralisationswärme.* — Für 1 g KOH mit W. verd. und mit H_3PO_4 gesättigt: 323.9 Wärmeeinheiten; für 1 g NaOH unter gleichen Umständen: 480.1 Wärmeeinheiten. FAVRE u. SILBERMANN (*Compt. rend.* **22**, (1846) 823 u. 1140; **23**, (1846) 199 u. 411; **24**, (1847) 1081; *J. B.* **1847 1848**, 52). — Nach J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, 88 u. 530; *Ber.* **3**, 187 u. 593; *Z. Chem.* **1870**, 533 u. 700; *C.-B.* **1870**, 193; *J. B.* **1870**, 115):

$2H_3PO_4$, aq. + NaOH, aq. = 14.7 Kal.,	H_3PO_4, aq. + $^1/_2$NaOH, aq. = 7.3 Kal.,
H_3PO_4, aq. + NaOH, aq. = 14.8 Kal.,	H_3PO_4, aq. + NaOH, aq. = 14.8 Kal.,
$^1/_2H_3PO_4$, aq. + NaOH, aq. = 13.5 Kal.,	H_3PO_4, aq. + 2NaOH, aq. = 27.1 Kal.,
$^1/_3H_3PO_4$, aq. + NaOH, aq. = 11.3 Kal.,	H_3PO_4, aq. + 3NaOH, aq. = 34.0 Kal.,
$^1/_6H_3PO_4$, aq. + NaOH, aq. = 5.9 Kal.,	H_3PO_4, aq. + 6NaOH, aq. = 35.3 Kal.

H_3PO_4, aq. + 2NaOH, aq. = 27080 cal. J. THOMSEN (*Pogg.* **143**, 354 u. 497; *Ber.* **4**, 308 u. 586; *J. B.* **1871**, 106). — Nach BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, 348; *J. B* **1876**, 91):

H_3PO_4, aq. + 1NaOH aq. = 14.7 Kal.,	H_3PO_4, aq. + $1NH_4OH$ aq. = 13.5 Kal.,
H_3PO_4, aq. + 2NaOH aq. = 26.3 Kal.,	H_3PO_4, aq. + $2NH_4OH$ aq. = 26.3 Kal.
H_3PO_4, aq. + 3NaOH aq. = 33.6 Kal.,	

H_3PO_4 (1 Äq. in 6 Litern bei 16°).

+ $^1/_2$CaO (gelöst) .... + 14800 cal.,	+ $^3/_2$SrO (gelöst) .... + 30300 cal.,
+ CaO (gelöst) .... + 24500 cal.,	4. und 5. $^1/_2$SrO (gelöst) .... + 700 cal. ungefähr.
+ $^3/_2$CaO (gelöst) .... + 29200 bis 30400 cal.,	+ $^1/_2$BaO (gelöst) .... + 15000 cal.,
4. und 5. $^1/_2$CaO (gelöst) .... + 600 cal. ungefähr.	+ BaO (gelöst) .... + 25400 cal.,
+ $^1/_2$SrO (gelöst) .... + 15050 cal.,	+ $^3/_2$BaO (gelöst) .... + 30400 cal.,
+ SrO (gelöst) .... + 25300 cal.,	4. u. 5. $^1/_2$BaO (gelöst) .... + 600 cal. ungefähr.

BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, 575; *C.-B.* **1878**, 781; *J. B.* **1878**, 96).

δ) *Schmelzwärme.* — 2520 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115).

ε) *Lösungswärme.* — H_3PO_4 aq. der kristallisierten Säure: + 2690 cal., der geschmolzenen Säure: 5210 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **7**, 996; *C.-B.* **1874**, 589 u. 604; *J. B.* **1874**, 115). — H_3PO_4, aq. (kristallisierte Säure): + 2690 cal., (geschmolzene Säure): + 5210 cal. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **11**, (1875) 133; *J. B.* **1875**, 77). — $P_2O_5,3H_2O$ (fest) .... + 5.34 Kal. A. JOLY.

ζ) *Verschiedenes.* — Verdünnungswärme: 115 Kal. (Berechnet: 219 Kal.) C. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **11**, 174; *C.-B.* **1893** I, 769; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 174). — Mischungswärme: E. ROSE (*Physik. Z.* **6**, 548; *C.-B.* **1905** II, 947). — Dissoziationswärme: Für

1 g-Mol.: —1820 g-Kal. Svante Arrhenius (*Z. physik. Chem.* **4**, (1889) 96; **9**, (1892) 339; *C.-B.* **1889** II, 434: **1892** I, 845). — Wärmewert der drei Funktionen der H_3PO_4: de Forcrand (*Compt. rend.* **115**, (1892) 610; *C.-B.* **1892** II, 960). Das kalorische Äq. der H_3PO_4 verhält sich zu denjenigen der H_3PO_3 und H_3PO_2 wie 4.36 : 2.91 : 1. Favre u. Silbermann (*J. Pharm.* [3] **24**, (1853) 241, 311 u. 412; *Ann.* **88**, (1853) 170; *J. B.* **1853**, 25). — Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 2.19° bis 2.40°. E. Petersen; 2.15°, F. M. Raoult (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 489). — Avidität für 1 Mol. gegen NaOH: 0.25. J. Thomsen (*Pogg.* **140**, 505; *J. B.* **1870**, 126).

b) $2H_3PO_4,H_2O$. — Läßt man eine sehr konz. Lsg. von H_3PO_4, die ungefähr die Zus. $H_3PO_4,0.3H_2O$ hat, durch Einsäen eines Kristalles von H_3PO_4 kristallisieren, so bilden sich Kristalle von H_3PO_4 und die Mutterlauge erhält bald die Zus. $2H_3PO_4,H_2O$. Durch Erniedrigung der Temp. kann man dieselbe zum Kristallisieren bringen, wobei sich das Ganze bald in eine feste Kristallmasse verwandelt, indem die Kristalle von $2H_3PO_4,H_2O$ die Zwischenräume zwischen den zuerst gebildeten Kristallen ausfüllen. Nimmt man mit Hilfe eines Glasstabes eine kleine Menge der gemischten Kristalle heraus und bringt man sie in Berührung mit syrupförmiger H_3PO_4, so erhält man, je nachdem die Zus. der Lsg. nahe der Formel H_3PO_4 oder $2H_3PO_4,H_2O$ ist, Kristalle von a) oder b).

Prismatische Blättchen. Kristallisiert sehr langsam, wenn die Lsg. einen kleinen Überschuß an W. enthält und zeigt manchmal große Ähnlichkeit mit den Kristallen von H_3PO_4, nur ist das Prisma schief abgeschnitten. — Schmilzt bei ungefähr 27°. — Bildungswärme: $P_2O_5,3H_2O$ (fest) + H_2O (fest) = $P_2O_5,4H_2O$ (fest) .... + 3.70 Kal.; P_2O_5 (fest) + $4H_2O$ (fest) = $P_2O_5,4H_2O$ (fest) .... + 33.3 Kal. — Lösungswärme in 400 Mol. W. bei 13°: $P_2O_5,4H_2O$ (fest) .... + 0.28 Kal.; $P_2O_5,4H_2O$ (geschmolzen) .... + 7.56 Kal.; $P_2O_5,4H_2O + 1700H_2O$ = + 0.62 Kal.; $P_2O_5,4H_2O + 260H_2O$ = + 0.16 Kal.; $P_2O_5,4H_2O + 200H_2O$ = 0 Kal.; $P_2O_5,4H_2O + 160H_2O$ = —0.14 Kal. — Schmelzwärme: —7.28 Kal. — Das überschmolzene Hydrat kristallisiert auch in Berührung mit einem Kristall von $2H_3AsO_4,H_2O$ (vgl. Bd. III, 2, S. 456) und umgekehrt; diese Hydrate sind also isomorph. A. Joly (*Compt. rend.* **100**, 447; *J. B.* **1885**, 434; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 175).

c) H_3PO_4,H_2O. $P(OH)_5$. — Versuche, ein derartiges Prod. darzustellen, hatten keinen Erfolg. A. Sänger (*Ann.* **232**, (1886) 14; *J. B.* **1886**, 345; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 231). — Organische Derivate s. P. Lemoult (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1066; *C.-B.* **1903** II, 427; *Compt. rend.* **138**, (1904) 815; *C.-B.* **1904** I, 1203; *Compt. rend.* **139**, (1904) 409; *C.-B.* **1904** II, 763; *Compt. rend.* **141**, (1905) 1241; *C.-B.* **1906** Ia, 333; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 60; *C.-B.* **1906** Ia, 818).

VI. *Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösung der H_3PO_4.* — In konz. Zustande syrupdick.

a) *Spez. Gew.* — D. der reinen flüssigen H_3PO_4: 1.88. Schiff (*Ann.* **113**, (1860) 183; *J. B.* **1859**, 41).

Gehalt der wss. H_3PO_4 an P_2O_5 nach Watts (*Chem. N.* **12**, 160; *J. B.* **1865**, 137):

D.	% P_2O_5	D.	% P_2O_5	D.	% P_2O_5	D.	% P_2O_5	D.	% P_2O_5
1.508	49.60	1.392	40.86	1.293	32.71	1.185	22.07	1.081	10.44
1.492	48.41	1.384	40.12	1.285	31.94	1.173	20.91	1.073	9.53
1.476	47.10	1.376	39.66	1.276	31.03	1.162	19.73	1.066	8.62
1.464	45.63	1.369	39.21	1.268	30.13	1.153	18.81	1.056	7.39
1.453	45.38	1.356	38.00	1.257	29.16	1.144	17.89	1.047	6.17
1.442	44.13	1.347	37.37	1.247	28.24	1.136	16.95	1.031	4.15
1.434	43.95	1.339	36.74	1.236	27.30	1.124	15.64	1.022	3.03
1.426	43.28	1.328	36.15	1.226	26.36	1.113	14.33	1.014	1.91
1.418	42.61	1.315	34.82	1.211	24.79	1.109	13.25	1.006	0.79
1.401	41.60	1.302	33.49	1.197	23.23	1.095	12.18		

Nach DALTON enthalten 100 T. H_3PO_4 von D. 1.85: 50 T., von D. 1.6: 40 T., von D. 1.39: 30 T., von D. 1.23: 20 T., von D. 1.1: 10 T. P_2O_5.

Dichte nach H. SCHIFF (*Ann.* **113**, (1860) 191):

P.	D.[15]	D.[25]	Diff.
54	1.3840	1.3840	
36	1.2338	1.2338	
24	1.1463	1.1464	+0.0001
18	1.1065	1.1065	
12	1.0688	1.0688	
6	1.0333	1.0333	

$$D. = 1 + 0.005378 . p + 0.00002886 . p^2 + 0.00000006 . p^3.$$

Nach H. SCHIFF u. A. OTT (*Ann.* **113**, (1860) 192):

% H_3PO_4	D.	% P_2O_5	% H_3PO_4	D.	% P_2O_5	% H_3PO_4	D.	% P_2O_5
1	1.0054	0.726	21	1.1262	15.246	41	1.2731	29.766
2	1.0109	1.452	22	1.1329	15.972	42	1.2812	30.492
3	1.0164	2.178	23	1.1397	16.698	43	1.2894	31.218
4	1.0220	2.904	24	1.1465	17.424	44	1.2976	31.944
5	1.0276	3.630	25	1.1534	18.150	45	1.3059	32.670
6	1.0333	4.356	26	1.1604	18.876	46	1.3143	33.496
7	1.0390	5.082	27	1.1674	19.602	47	1.3227	34.222
8	1.0449	5.808	28	1.1745	20.328	48	1.3313	34.948
9	1.0508	6.534	29	1.1817	21.054	49	1.3399	35.674
10	1.0567	7.260	30	1.1889	21.780	50	1.3486	36.400
11	1.0627	7.986	31	1.1962	22.506	51	1.3573	37.126
12	1.0688	8.712	32	1.2036	23.232	52	1.3661	37.852
13	1.0749	9.438	33	1.2111	23.958	53	1.3750	38.578
14	1.0811	10.164	34	1.2186	24.684	54	1.3840	39.304
15	1.0874	10.890	35	1.2262	25.410	55	1.3931	40.030
16	1.0937	11.616	36	1.2338	26.136	56	1.4022	40.756
17	1.1001	12.342	37	1.2415	26.862	57	1.4114	41.482
18	1.1065	13.068	38	1.2493	27.588	58	1.4207	42.208
19	1.1130	13.794	39	1.2572	28.314	59	1.4301	42.934
20	1.1196	14.520	40	1.2651	29.040	60	1.4395	43.660

$D.^{17.5}$ und Gehalt der wss. H_3PO_4 an P_2O_5 und H_3PO_4 nach HAGER (*Kommentar zur Pharmacopöa germ.*):

Spez. Gew.	% P_2O_5	% H_3PO_4	Spez. Gew.	% P_2O_5	% H_3PO_4	Spez. Gew.	% P_2O_5	% H_3PO_4
1.809	68.0	93.67	1.645	58.0	79.90	1.491	48.0	66.12
1.800	67.5	92.99	1.637	57.5	79.21	1.484	47.5	65.43
1.792	67.0	92.30	1.629	57.0	78.52	1.476	47.0	64.75
1.783	66.5	91.61	1.621	56.5	77.83	1.469	46.5	64.06
1.775	66.0	90.92	1.613	56.0	77.14	1.462	46.0	63.37
1.766	65.5	90.23	1.605	55.5	76.45	1.455	45.5	62.68
1.758	65.0	89.54	1.597	55.0	75.77	1.448	45.0	61.99
1.750	64.5	88.85	1.589	54.5	75.08	1.441	44.5	61.30
1.741	64.0	88.16	1.581	54.0	74.39	1.435	44.0	60.61
1.733	63.5	87.48	1.574	53.5	73.70	1.428	43.5	59.92
1.725	63.0	86.79	1.566	53.0	73.01	1.422	43.0	59.23
1.717	62.5	86.10	1.559	52.5	72.32	1.415	42.5	58.55
1.709	62.0	85.41	1.551	52.0	71.63	1.409	42.0	57.86
1.701	61.5	84.72	1.543	51.5	70.94	1.402	41.5	57.17
1.693	61.0	84.03	1.536	51.0	70.26	1.396	41.0	56.48
1.685	60.5	83.34	1.528	50.5	69.57	1.389	40.5	55.79
1.677	60.0	82.65	1.521	50.0	68.88	1.383	40.0	55.10
1.669	59.5	81.97	1.513	49.5	68.19	1.377	39.5	54.41
1.661	59.0	81.28	1.505	49.0	67.50	1.371	39.0	53.72
1.653	58.5	80.59	1.498	48.5	66.81	1.365	38.5	53.04

Spez. Gew.	% P_2O_5	% H_3PO_4	Spez. Gew.	% P_2O_5	% H_3PO_4	Spez. Gew.	% P_2O_5	% H_3PO_4
1.359	38.0	52.35	1.228	26.0	35.82	1.113	14.0	19.28
1.354	37.5	51.66	1.223	25.5	35.13	1.109	13.5	18.60
1.348	37.0	50.97	1.218	25.0	34.44	1.104	13.0	17.91
1.342	36.5	50.28	1.213	24.5	33.75	1.100	12.5	17.22
1.336	36.0	49.59	1.208	24.0	33.06	1.096	12.0	16.53
1.330	35.5	48.90	1.203	23.5	32.37	1.091	11.5	15.84
1.325	35.0	48.21	1.198	23.0	31.68	1.087	11.0	15.15
1.319	34.5	47.52	1.193	22.5	30.99	1.083	10.5	14.46
1.314	34.0	46.84	1.188	22.0	30.31	1.079	10.0	13.77
1.308	33.5	46.15	1.183	21.5	29.62	1.074	9.5	13.09
1.303	33.0	45.46	1.178	21.0	28.93	1.070	9.0	12.40
1.298	32.5	44.77	1.174	20.5	28.24	1.066	8.5	11.71
1.292	32.0	44.08	1.169	20.0	27.55	1.062	8.0	11.02
1.287	31.5	43.39	1.164	19.5	26.86	1.058	7.5	10.33
1.281	31.0	42.70	1.159	19.0	26.17	1.053	7.0	9.64
1.276	30.5	42.01	1.155	18.5	25.48	1.049	6.5	8.95
1.271	30.0	41.33	1.150	18.0	24.80	1.045	6.0	8.26
1.265	29.5	40.64	1.145	17.5	24.11	1.041	5.5	7.57
1.260	29.0	39.95	1.140	17.0	23.42	1.037	5.0	6.89
1.255	28.5	39.26	1.135	16.5	22.73	1.033	4.5	6.20
1.249	28.0	38.57	1.130	16.0	22.04	1.029	4.0	5.51
1.244	27.5	37.88	1.126	15.5	21.35	1.025	3.5	4.82
1.239	27.0	37.19	1.122	15.0	20.66	1.021	3.0	4.13
1.233	26.5	36.50	1.118	14.5	19.97	1.017	2.5	3.44

b) *Kubischer Ausdehnungskoeffizient der wss. Lsg.* nach FORCH (*Wied. Ann.* **55**, (1895) 100) nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen* (1905) 203:

	zwischen:	0° bis 5°	5° bis 10°	10° bis 15°
Konz. 4.8%	$\alpha.10^6$:	48	109	164
Konz. 17.8%	$\alpha.10^6$:	188	228	267
	zwischen:	15° bis 20°	20° bis 25°	25° bis 30°
Konz. 4.8%	$\alpha.10^6$:	220	266	309
Konz. 17.8%	$\alpha.10^6$:	304	337	371
	zwischen:	30° bis 35°	35° bis 40°	
Konz. 4.8%	$\alpha.10^6$:	352	387	
Konz. 17.8%	$\alpha.10^6$:	399	430	

c) *Dampfspannung.* — Der wss. Lsg. von $Kp._{760} = 122°$ nach BABO (*Über die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen, Freiburg i. B.* **1847**; *J. B.* **1847/48**, 94; *Ber. über die Verhandl. d. Gesellsch. für Beförderung d. Naturw. zu Freiburg i. B.* **1857**, Nr. 17, 277; *J. B.* **1857**, 72):

bei	35°	59°	65°	78°
mm	20	72	92	164

Nach DIETERICI (*Wied. Ann.* **42**, (1891) 513; **50**, (1893) 47; **62**, (1897) 616):

g H_3PO_4 in 100 g W.	0.945	1.968	2.878	4.846	9.64	22.32
mm	4.612	4.603	4.593	4.574	4.510	4.377

39.40	77.56	124.9	220.2	390.8
4.135	3.496	2.710	1.557	0.636

Tensionsverminderung des W. durch H_3PO_4 bei 100° nach TAMMANN (*Mém. d. l'acad. Pétersb.* [7] **35**, (1887) Nr. 9; *J. B.* **1888**, 185); nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen*, 153:

g H_3PO_4 in 100 g W.	20.75	21.18	44.84	58.09	94.81	149.16	220.97	269.23	330.52
mm	30.1	31.1	71.7	102.4	183.0	290.9	404.6	467.6	507.3

d) *Elektrisches Verhalten.* α) *Leitfähigkeit.* — Elektrische Leitfähigkeit bei 18°, bezogen auf cm^{-1}, Ohm^{-1}, nach KOHLRAUSCH (*Pogg.* **159**, (1876) 233); nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen* (1905) 742:

p %	1000 η m; I/v. g-Äq./L.	$s_{t/4}$ (t = 15°)	$10^4 \varkappa_{18}$	$\Delta = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}} \left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
10	3.228	1.0548	566	17.54	0.0104
(15)	4.976	1.0841	850	17.08	0.0109
20	6.824	1.1151	1129	16.56	0.0114
(25)	8.776	1.1472	1402	15.98	0.0121
30	10.840	1.1808	1654	15.26	0.0130
35	13.023	1.2160	1858	14.27	0.0140
(40)	15.337	1.2530	2010	13.11	0.0150
(45)	17.792	1.2921	2087	11.73	0.0161
50	20.39	1.3328	2073	10.17	0.0174
(55)	23.15	1.3757	1978	8.54	0.0189
(60)	26.09	1.4208	1833	7.03	0.0207
(65)	29.19	1.4674	1650	5.65	0.0229
70	32.46	1.5155	1436	4.42	0.0252
(75)	35.94	1.5660	1209	3.36	0.0279
(80)	39.64	1.6192	979	2.47	0.0309
85	43.60	1.6763	780	1.749	0.0350
87	45.26	1.7001	709	1.566	0.0372

β) Äquivalent-Leitungsvermögen bei 18° nach F. KOHLRAUSCH u. L. HOLBORN (*Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig, Teubner* **1898**, nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen* (1905) 746):

1000 η (m)	0.001	0.002	0.005	0.01	(0.02)	0.03
$^1/_{1000}$ φ (v)	1000	500	200	100	50	33.3
$^1/_3 H_3PO_4$	(106)	102	93	85	(74)	(67)

1	2	3	4	5	7	10
1	0.5	0.33	0.25	0.2	0.14	0.1
(22)	19	17.7	17.4	17.1	16.5	15.5

γ) Molekulares Leitvermögen bei 25° nach W. OSTWALD (*Allgemeine Chemie, Leipzig* **1893**; s. auch *J. prakt. Chem.* [2] **27**, 22; *J. B.* **1883**, 15):

v	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
μ	64	77	96	124	156	195	240	279	317	341

δ) Temperaturkoeffizient des elektrischen Leitvermögens: 87.1% H_3PO_4; $K_0 . 10^4 = 295$; $c . 10^4 = 688$. $c^1 . 10^6 = +510$, $^1/_3 H_3PO_4 . c_{22} = \frac{1}{K_{18}} \left(\frac{dK}{dt}\right)_{22} = 0.0137$; (m = 0.006). KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* **1901**, 1026; **1902**, 752).

Nach D. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, 5; *C.-B.* **1893** I, 294):

v	c	μ	v	c	μ
10	7.750	77.5	300	0.691	207.3
20	4.900	98.0	500	0.454	227.0
50	2.633	131.6	1000	0.243	243.0
100	1.618	161.8	5000	0.051	255.0
200	0.961	192.2	10000	0.025	250.0

Nach SVANTE ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 339):

$^1/_3 H_3PO_4$. $c_{35} . 10^4$:	154	140	88	78
m:	0.001	0.01	0.1	0.5
$c_{21.5} 10^4$:	119	108		
m:	0.05	0.25		

Nach DÉGUISE (*Dissertation Straßburg* **1895**); LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*, 755):

m	0.0001	0.001	0.01	0.05
$c . 10^4$	174.2	158.8	146.3	136.3
$c' . 10^6$	+6.8	−28.1	−61.6	−78.2

Leitungsvermögen (für HCl = 100) = 7.27. W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **30**, (1884) 93 u. 225; *J. B.* **1884**, 265). S. auch S. ARRHENIUS (*Wied. Ann.* [2] **30**, (1887) 151; *J. B.* **1887**, 309); H. CROMPTON (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 116; *J. B.* **1888**, 378). — Abhängigkeit

der Leitfähigkeit von der Neutralisation: F. W. Küster, M. Grüters u. W. Geibel (*Z. anorg. Chem.* **42**, (1904) 225; *C.-B.* **1905** I, 61). — Die molekulare Leitfähigkeit der ätherischen Lsg. nimmt mit der Verd. ab und mit der Erhöhung der Temp. zu. W. Plotnikow (*J. russ. phys. Ges.* **36**, (1904) 1282; *C.-B.* **1905** I, 424).

e) *Optisches Verhalten.* — Brechungsindices einer Lsg. in 13.30 Äq. W. (D. 1.180) bei 7.5° für A 1.3584, für D 1.3630, für H 1.3746. J. H. Gladstone (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, (1870) 101; *Chem. N.* **21**, 114; *J. B.* **1870**, 168).

f) *Verschiedenes.* — Spezifische Zähigkeit der Normallsg. bei 25° (Zähigkeit des W. = 1):

normal	$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
z	1.2871	1.1331	1.0656	1.0312

Reyher (*Z. physik. Chem.* **2**, 744; *J. B.* **1888**, 225).

Änderung der spez. Zähigkeit mit der Konz. bei 18° (Zähigkeit des W. = 1) nach B. E. Moore (*The Phys. Rev.* **3**, (1896) 321):

g Mol. im Liter	0.25	0.5	1.0	2.0
z	1.064	1.143	1.311	1.739

S. auch K. T. Slotte (*Wied. Ann.* [2] **20**, 257; *J. B.* **1883**, 96).

Diffusion. — Aus einer Lsg. von 4 g H_3PO_4 in 100 g W. (D.$^{15.6}$ 1.028) diffundierten bei 15.2° in 8 Tagen 9.1 grains Säure. Graham (*Phil. Trans.* **1850** I, 1; *J. B.* **1850**, 18). Die Ausflußgeschwindigkeit aus einer Röhre von 70 mm Länge und 0.207 mm Durchmesser berechnet sich bei dem Druck einer W.-Säule von 2039.4 mm Höhe und bei 10° für eine Lsg. 1 : 100 aq. = 582.8; 4 : 100 aq. = 603.9 (für reines W. 575.8) sec. Poisseville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 76; *J. B.* **1847/48**, 143).

VII. *Chemisches Verhalten der Phosphorsäure.* 1. *Verhalten beim Erhitzen.* — Bei 149° verliert H_3PO_4 noch kein W., bei 160° sehr langsam. Dampft man sie in einer Pt-Flasche bei 213° ab, bis fast kein Gewichtsverlust mehr zu konstatieren ist, so enthält sie noch 23.02% — ungefähr $2^1/_3$ Mol. — W., ist dabei aber größtenteils in $H_4P_2O_7$ umgewandelt, denn ihre wss. Lsg. gibt beim Versetzen mit NaOH neben vielen Kristallen von $Na_4P_2O_7$ und nur wenige von Na_3PO_4. Noch ehe bei stärkerem Erhitzen der Wassergehalt unter 21.91% oder 2 Mol. gefallen ist, bildet sich ein wenig $H_2P_2O_6$; deren Menge steigt aber bedeutend, falls durch Erhitzen der H_3PO_4 über den F. des Pb hinaus der Wassergehalt auf 18.7% zurückgedrängt worden ist. Graham. — Beim Glühen der H_3PO_4 im offenen Tiegel verflüchtigt sich mit dem W. auch viel Säure, im bedeckten Tiegel dagegen nicht; nach schwächerem Glühen wird ein weiches, ungefähr 20% W. enthaltendes Glas, nach stärkerem Erhitzen ein hartes, 10% W. enthaltendes und zumeist aus Metaphosphorsäure bestehendes Glas erhalten. Berzelius (*Lehrb.* **2**, 64). — In einer offenen Platinschale kann Orthophosphorsäure vollständig verdampfen. H. Rose. — Die Angabe von Bunce (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **11**, (1851) 403; *Chem. Gaz.* **1851**, 215; *J. B.* **1851**, 613), daß beim Abdampfen einer wss. Lsg. von H_3PO_4 ein Teil der Säure sich mit den Wasserdämpfen verflüchtige, ist nicht richtig. Wittstein (*Pharm. Viertelj.* **1**, (1852) 394; *J. B.* **1852**, 716). Fresenius (*Ann.* **86**, (1853) 216; *Pharm. C.-B.* **1853**, 892; *J. B.* **1853**, 322). — Wird reine H_3PO_4 bis zum Rauchen erhitzt, so hat man $H_4P_2O_7$ vor sich. Durch fortgesetztes Erhitzen wird ein Prod. erhalten, welches, abgekühlt, eine weiße fadenziehende M. bildet und seiner Zus. nach $H_2P_2O_6$ bildet. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 417; *Ber.* **25**, Ref. 766; *C.-B.* **1892** II, 31). H_3PO_4 wird auch beim mehrstündigen Erhitzen auf 230° bis 235° nicht vollständig zu $H_4P_2O_7$ entwässert und bei dieser Temp. auch nicht verflüchtigt; die B. von HPO_3 beginnt bei 290° bis 300°, die B. von $H_4P_2O_7$ bei 255° bis 260°. G. Watson (*Chem. N.* **68**, (1893) 199; *C.-B.* **1893** II, 992). Im Verlaufe der Dehydratation der H_3PO_4 treten Gleichgewichtszustände ein, bei welchen HPO_3, $H_4P_2O_7$ und H_3PO_4 nebeneinander existieren. Wenn der Punkt, welcher der B. der $H_4P_2O_7$ entspricht, überschritten ist, genügt ein Zusatz von W. nicht, um einen identischen Zustand wieder herzustellen. Wird die Dehydratation über die B. der $H_4P_2O_7$ hinaus fortgesetzt, so werden die Erscheinungen wegen der teilweise erfolgenden Polymerisation der HPO_3 noch viel komplizierter. Berthelot u. André (*Compt. rend.* **123**, (1896) 776; *C.-B.* **1897** II, 76). (Vgl. a. S. 174 unter II, 1).

Flüchtigkeit: 23.00 (die des Na_2CO_3: 1). R. BUNSEN (*Ann.* **111,** 257; *J. B.* **1859**, 646).

2. *Verhalten der wässrigen Lösung.* a) *Gegen den elektrischen Strom.* — H_3PO_4 wird durch den Strom nicht zerlegt. C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, 1; *Chem. N.* **41**, 213; *J. B.* **1880**, 1140). S. auch P. A. FAVRE (*Compt. rend.* **73**, 1085; *J. B.* **1871**, 139) und E. BOURGOIN (*Compt. rend.* **70**, 191; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 264; *J. B.* **1870**, 154). — Bei der Elektrolyse mit Kohleelektroden (Holz- oder Retortenkohle) als Anode bildet sich „Phosphomellogen", mit Graphitanoden „Phosphographitsäure". A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*Compt. rend.* **94**, 1339; *C.-B.* **1882**, 161; *J. B.* **1882**, 163; *L'Orosi* **11**, 397; *C.-B.* **1889** I, 177).

b) *Gegen Elemente.* — Wird, wie die anderen Säuren des P durch H in statu nascendi nicht reduziert; auch wenn eine große Menge H_3PO_4 in einen H-Entwickelungsapparat gebracht wird, findet keine B. von PH_3 statt. R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **6**, 203; *J. B.* **1867**, 835).

Konz. oder verd. Lsgg. von H_3PO_4 greifen Al unter Entw. von H stark an. W. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 475; *C.-B.* **1904** II, 176). H_3PO_4 von D. 1.75 löst Ferrosilicium und Spiegeleisen, Ferrochrom und Chromit leicht und schnell. T. H. BYROM (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 214; *C.-B.* **1902** I, 835). Durch eine Lsg. von H_3PO_4 wird eine auf 100° erwärmte gegen eine kalte Cu-Platte positiv erregt. G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **19**, 324; *N. Arch. phys. nat.* **40**, 358; *J. B.* **1871**, 131).

c) *Gegen Säuren und deren Anhydride.* — Kristallisierte H_3PO_4 wird bei 100° durch Säuren nicht in $H_4P_2O_7$ verwandelt. BERTHELOT u. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **124**, 265; *C.-B.* **1897** I, 536; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, 204; *C.-B.* **1897** II, 15). — H_2SO_4 löst sich in H_3PO_4 bei gewöhnlicher Temp., das Gemisch liefert bei 350° etwas SO_2. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 900; *C.-B.* **1905** II, 970). — Beschleunigung der Rk. zwischen $HBrO_3$ und HJ durch H_3PO_4: W. OSTWALD (*Z. physik. Chem.* **2**, (1888) 127; *J. B.* **1888**, 48). Beschleunigung der Rk. zwischen HJO_3 und SO_2 durch H_3PO_4: R. HÖPKE (*Dissert., Berlin; C.-B.* **1888**, 1456; *J. B.* **1888**, 210). — H_3PO_4 liefert mit HJO_3 beim Vermischen der wss. Lsgg. eine gelbe, kristallinische, sublimierbare Masse. H. DAVY (*J. Phys.* **77**, 456; *Gilb.* **48**, (1814) 19 u. 32). SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 113, 208, 211 u. 216; **45**, (1830) 59; *Pogg.* **18**, (1830) 97 u. 112; **20**, (1830) 515) bezweifelt die Existenz dieser Verbindung. Beim Kochen von syrupöser H_3PO_4 mit pulverförmiger HJO_3 wird ein Teil der letzteren gelöst und es scheiden sich freie lange Nadeln von P_2O_5, $18J_2O_5$,$4H_2O$ aus. P. CHRÉTIEN (*Compt. rend.* **123**, 178; *Ber.* **29**, Ref. 619; *C.-B.* **1896** II, 526). — Wenn man Lsgg. von H_3PO_4 und H_3BO_3 eindampft und den Rückstand glüht, entsteht PO_4B. GEORG MEYER (*Ber.* **29**, (1889) 2919; *C.-B.* **1890** I, 85). Erhitzt man in einer Pt-Schale H_3BO_3 mit konz. reiner H_3PO_4 zum Kochen, so wird die Lsg. zuerst milchig und trocknet dann zu einer weißen, erdartigen Masse ein, die aus gleichen Mol. B_2O_3 und P_2O_5 besteht. A. VOGEL (*Z. Chem.* **1870**, 125; *J. B.* **1870**, 286).

SiO_2 löst sich ziemlich reichlich in H_3PO_4. Stellt man durch Zusammenreiben in der Kälte eine innige Mischung von H_3PO_4 und H_2SiO_3 dar und erhitzt man dieselbe auf 260° in einer Pt-Schale, so lösen sich ungefähr 5% SiO_2 auf. Die Menge läßt sich noch bedeutend vermehren, wenn man eine Mischung von $SiCl_4$ und H_3PO_4 langsam auf 260° erhitzt; unter diesen Umständen scheidet sich eine kristallisierte Verb. aus, deren Kristallform und Eigenschaften wesentlich von der Temp. abhängen. (Näheres

s. bei SiO_2, Bd. III, 1.) P. HAUTEFEUILLE u. J. MARGOTTET (*Compt. rend.* **99**, 789; *J. B.* **1884**, 374; *Compt. rend.* **104**, 56; *J. B.* **1887**, 451). — H_3PO_4 löst bei einer Temp., ehe sie W. abzugeben beginnt, die Hydrate von TiO_2, ZrO_2 und SnO_2 auf, doch in geringerem Maße als SiO_2, nämlich etwa 2% TiO_2 und ZrO_2 und nur wenig mehr SnO_2. (Näheres s. bei diesen, Bd. IV, 1.) P. HAUTEFEUILLE u. J. MARGOTTET (*Compt. rend.* **102**, 1017; *J. B.* **1886**, 446; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 387).

d) *Gegen Oxyde, Hydroxyde und Salze.* — Fällt aus wss. Lsgg. von $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$ weiße Ndd. und gibt mit $AgNO_3$-Lsg. bei Zusatz von wenig NH_3 einen Nd. von lebhaft gelber Farbe. — Scheidet aus Lsgg. von $BaCl_2$, $SrCl_2$ und Eiweiß keinen Nd. ab. — Gießt man in eine verd. H_3PO_4-Lsg. soviel Kalk- oder Barytwasser, daß die Fl. gleiche Äq. Säure und Base enthält, so reagiert die klare Fl. gegen Lackmus noch sauer, gegen Helianthin aber neutral; beim Reiben der Glaswände oder Erhitzen der Fl. auf 80° trübt sich die Lsg. und primäres Salz scheidet sich aus, während die Fl. gegen Helianthin sauer reagiert. A. JOLY (*Compt. rend.* **97**, (1883) 1480; *J. B.* **1883**, 315). Versetzt man H_3PO_4 mit steigenden Mengen von Kalkwasser, so fällt erst ein Nd., nachdem das erste H-Atom neutralisiert ist; der Nd. hat die Zus. $CaHPO_4$. Die H_3PO_4 ist fast vollständig gefällt, wenn man auf ein Mol. zwei Mol. CaO zugesetzt hat. Setzt man weiter CaO zu, so setzt sich der Nd. sehr langsam um; die Umsetzung schreitet aber noch fort, nachdem die Verb. $Ca_3(PO_4)_2$ gebildet ist und es scheint sich ein Salz mit $4CaO$ auf $1P_2O_5$ zu bilden. Setzt man CaO zu H_3PO_4, so schlägt die Farbe von Methylorange um, wenn CaO,P_2O_5 gebildet ist; setzt man umgekehrt H_3PO_4 zu CaO, so findet Farbenumschlag statt, wenn die Verb. $2CaO,P_2O_5$ gebildet ist. BERTHELOT (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1277; *C.-B.* **1901** II, 164; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1902) 145; *C.-B.* **1902** I, 518). — Ist das Mischungsverhältnis bei gleichzeitiger Einw. von CaO und NaOH gleich $2H_3PO_4 + 4NaOH + CaO$, so hat der Nd. etwa die Zus. $Na_6Ca_3(PO_4)_4$; analog ist die Zus., wenn man BaO anstatt CaO anwendet; stellt man die Mischung aus $2H_3PO_4$, 1CaO und 2NaOH her, so wird auch hier dopppelt soviel H_3PO_4 gefällt, als dem CaO entspricht, wenn dieses nur $Ca_3(PO_4)_2$ fällen würde, und auch unter diesen Verhältnissen enthält der Nd. Na. Dasselbe ist der Fall, wenn das CaO durch BaO ersetzt wird. BERTHELOT (*Compt. rend.* **132**, 1517; *C.-B.* **1901** II, 261; *Ann. Chim.* [7] **15**, (1902) 153; *C.-B.* **1902** I, 518). — S. auch CL. BLAREY (*Compt. rend.* **103**, 264; *J. B.* **1886**, 139) und BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, 289; *C.-B.* **1906** IIa, 945). — Bei 100° löst H_3PO_4 etwa 15% Fe_2O_3 und 8% Al_2O_3 auf; erhitzt man die Lsgg. einige Zeit auf 100°, so scheiden sich Kristalle von Verbb. aus. P. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **106**, 135; *J. B.* **1888**, 520; *J. prakt. Chem.* [2] **37**, 111; *Ber.* **21**, (1888) Ref. 134). — Die Bindung der H_3PO_4 mit $BaCO_3$, $SrCO_3$ und $CaCO_3$ als zweibasisches Salz geht nur sehr langsam vor sich. M. WEILANDT (*Landw. Versuchsstat.* **34**, (1887) 207; *J. B.* **1887**, 2613). — Verhalten der H_3PO_4 gegen Erdalkalichloride: BERTHELOT (*Compt. rend.* **133**, 5; *C.-B.* **1901** II, 388; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 176; *C.-B.* **1902** I, 518) und A. BENRATH (*J. prakt. Chem.* [2] **72**, 238; *C.-B.* **1905** II, 1233). — Zur Trockene verdunstete Hypochlorite liefern mit konz. H_3PO_4-Lsg. HOCl mit etwas Cl, weil beim Verdunsten etwas Chlorid entsteht. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152). — H_3PO_4 wirkt auf $NH_4NO_3,2NH_3$ (vgl. Bd. I, 1, S. 325) nicht sehr heftig ein, verbindet

sich aber mit dem NH_3. E. DIVERS (*Chem. N.* **27**, 37; *Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 109; *Compt. rend.* **77**, 788; *J. B.* **1873**, 220). — K_2CrO_4 reagiert nach: $2H_3PO_4 + 3K_2CrO_4 = 2KH_2PO_4 + K_2Cr_2O_7 + K_2CrO_4 + H_2O$ . . . . + 3.42 Kal. bei 8°. BERTHELOT (*Compt. rend.* **100**, 207; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 506; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, 530; *J. B.* **1885**, 10). — Chromate werden durch H_3PO_4 beinahe völlig zersetzt. P. SABATIER (*Compt. rend.* **103**, 138; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 294; *J. B.* **1886**, 21). — Schmilzt man 100 T. Ammoniummolybdat mit 250 T. H_3PO_4 4 bis 5 Stunden lang, so erhält man einen farblosen Kuchen, der sich in W. mit tiefblauer Farbe löst. Der Farbstoff besteht aus Molybdäniphosphat und färbt Wolle und Seide direkt, Baumwolle unter Anwendung von $Al(CH_3.COO)_3$ oder $Fe(CH_3.COO)_3$. F. W. SCHMIDT (*D. R.-P.* 69410, (1892); *C.-B.* **1893** II, 782; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 848). — Bei der Einw. von H_3PO_4 auf $CaHPO_4$ bildet sich $CaH_4(PO_4)_2$ nach: $CaHPO_4,2H_2O + H_3PO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2H_2O$ bis zur Sättigung, d. h. bis in der Lsg. auf 1 T. $CaH_4(PO_4)_2$ 200 T. W. vorhanden sind; bei weiterer Konz. tritt dann wieder eine Zers. des Salzes ein. Nachdem die Lsg. gesättigt ist, bleibt das sekundäre Salz neben der freien H_3PO_4 unverändert bestehen. Wenn das primäre Salz freie H_3PO_4 enthält, so bildet sich aus dem beigemengten sekundären Salze und freier H_3PO_4 das primäre Salz bis zur vollständigen Sättigung der Lsg. 1 : 200. STOKLASA (*Landw. Versuchsstat.* **38**, 401; *C.-B.* **1891** I, 889).

e) *Verhalten gegen NO.* — Leitet man NO über höchst konz. syrupdicke H_3PO_4, so wird es allmählich absorbiert, wobei sich die Säure verdickt, gelblich färbt und nach der Sättigung bei —20° zu einer nicht kristallisierten Masse erstarrt, die beim Erwärmen schmilzt. Bei +7° bis +8° sich selbst überlassen, erfüllt sie sich bald mit feinen, beim Erwärmen schmelzenden und bei +8° wieder entstehenden Kristallnadeln. Mischt man die Masse mit sehr wenig w. W., so erscheinen nach einigen Stunden größere, vierseitige Säulen, welche sich lange halten und beim Auflösen in W. oder beim Erhitzen in H_3PO_4 und NO zerfallen. REINSCH (*J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 391; *Berzel. Jahresber.* **24**, 47).

f) *Gegen die Chloride des P.* — $POCl_3$ wirkt in der Kälte nicht, bei einem Überschusse in der Wärme nach: $2H_3PO_4 + POCl_3 = 3HPO_3 + 3HCl$, bei wenig $POCl_3$ nach: $5H_3PO_4 + POCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 3HCl$; PCl_5 reagiert bei gewöhnlicher Temp. nach: $H_3PO_4 + 3PCl_5 = 4POCl_3 + 3HCl$; ist jedoch H_3PO_4 im Überschusse vorhanden, so erfolgt beim Erwärmen im Wasserbade B. von HPO_3. — PCl_3 wirkt beim Erwärmen im Wasserbade nach: $3H_3PO_4 + PCl_3 = 3HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] **8**, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 226).

g) *Komplexe Verbindungen.* — Mit Schwefelsäure: CARL FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **6**, 273; *C.-B.* **1894** II, 20). — Mit Chromsäure: CARL FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* **6**, 273; *C.-B.* **1894** II, 20). — Mit Wolframsäure: C. SCHEIBLER (*Ber. Berl. Akad.* **1860**, 208; *J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 204; *C.-B.* **1860**, 529; *J. B.* **1860**, 158; *Ber.* **2**, (1869) 292; *C.-B.* **1870**, 196; *J. B.* **1869**, 659; *Ber.* **3**, (1870) 155; *J. B.* **1870**, 815; *Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 315; *J. B.* **1873**, 960); W. SKEY (*Chem. N.* **16**, (1867) 187; *Z. Chem.* **1868**, 90; *J. B.* **1867**, 145); W. GIBBS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **14**, (1877) 61; *Ber.* **10**, (1877) 1384; *J. B.* **1877**, 295; *Am. Chem. J.* **2**, (1880) 217 u. 281; *J. B.* **1880**, 341; *Chem. N.* **48**, (1883) 155; *J. B.* **1883**, 382; *Proc. Am. Acad.* **21**, (1885) 50; *Am. Chem. J.* **7**, (1885) 209 u. 313; *J. B.* **1885**, 527; *Am. Chem. J.* **17**, (1895) 167; *C.-B.* **1895** I, 772); M. SPRENGER (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 418; *J. B.* **1880**, 348); L. LEFORT (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1461; *J. B.* **1881**, 285; *Ann. Chim. Phys.* [5] **25**, (1882 200; *J. B.* **1882**, 325); F. KEHRMANN (*Ber.* **20**, (1887) 1805; *J. B.* **1887**, 519; *Ann.* **245**, (1888) 45; *J. B.* **1888**, 608; *Z. anorg. Chem.* **1**, (1892) 423; *C.-B.* **1892** II, 449; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 138 u. 465; *C.-B.* **1893** II, 23 u. 644); E. DRECHSEL (*Ber.* **20**, (1887) 1452; *J. B.* **1887**, 523); FREMERY (*Inaugural-Dissertation, Freiburg* **1884**); BRANDHORST u. KRAUT (*Ann.* **249**, (1888)

373; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 130; *C.-B.* **1889** I, 341; *J. B.* **1888**, 610); E. Péchard (*Compt. rend.* **109**, (1889) 301; *C.-B.* **1889** II, 556; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 652; *Compt. rend.* **110**, (1890) 754; *C.-B.* **1890** I, 932; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 377); Hunt (*Chem. N.* **61**, (1890) 267; *C.-B.* **1890** II, 196); H. Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 199; *C.-B.* **1890** II, 542); F. Kehrmann u. M. Freinkel (*Ber.* **24**, (1891) 2326; *C.-B.* **1891** II, 525; *Ber.* **25**, (1892) 1966; *C.-B.* **1892** II, 396); F. Kehrmann u. E. Böhm (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 386; *C.-B.* **1894** II, 231); M. Sobolew (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 16; *C.-B.* **1896** I, 1093); L. Duparc u. F. Pearce (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 7; *C.-B.* **1897** I, 1086); E. Winterstein (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 539; *C.-B.* **1898** II, 627); E. Wörner (*Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **10**, (1900) 4; *C.-B.* **1900** I, 517); A. Baeyer u. V. Villiger (*Ber.* **34**, (1901) 2679; *C.-B.* **1901** II, 974); E. Schulze u. E. Winterstein (*Z. physiol. Chem.* **33**, (1901) 574; *C.-B.* **1901** II, 1263); E. Piñerua Alvarez (*Chem. N.* **94**, (1906) 269; *C.-B.* **1907** I, 86); G. Meyer (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 158; *C.-B.* **1907** I, 909).

Mit Molybdänsäure: Svanberg u. Struve (*J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 257; *Pharm. C.-B.* **1848**, 705; *J. B.* **1847/48**, 412); Sonnenschein (*J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 339; *J. B.* **1851**, 349; *Ann.* **104**, (1857) 45; *C.-B.* **1858**, 59; *J. B.* **1857**, 599); Zenker (*J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 257; *Ann.* **88**, (1853) 25; *Pharm. C.-B.* **1853**, 420; *J. B.* **1853**, 355); Nutzinger (*Pharm. Viertelj.* **4**, (1855) 549; *J. B.* **1855**, 374); Seligsohn (*J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 470; *C.-B.* **1856**, 722; *J. B.* **1856**, 375); Debray (*Compt. rend.* **46**, (1858) 1098; *J. B.* **1858**, 158; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 404; *C.-B.* **1866**, 880; *J. B.* **1866**, 794; *Compt. rend.* **66**, (1868) 702; *C.-B.* **1868**, 551; *J. B.* **1868**, 223); A. Lipowitz (*Pogg.* **109**, (1860) 135; *C.-B.* **1860**, 345; *J. B.* **1860**, 618); V. Eggertz (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 496; *Dingl.* **158**, (1860) 283; *J. B.* **1860**, 620); H. Struve (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 14 u. 164; *J. B.* **1873**, 951); C. Rammelsberg (*Ber. Berl. Akad.* **1877**, 573; *Ber.* **10**, (1877) 1776; *J. B.* **1877**, 293); R. Finkener (*Ber.* **12**, (1878) 1638; *Dingl.* **230**, (1878) 190; *J. B.* **1878**, 1048); S. M. Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, (1878) 209; *J. B.* **1878**, 282); W. Gibbs (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 317 u. 402; *J. B.* **1881**, 281; **1882**, 324; *Chem. N.* **48**, (1883) 155; *J. B.* **1883**, 382; *Proc. Am. Acad.* **21**, (1885) 50; *Am. Chem. J.* **7**, (1885) 209 u. 213; *J. B.* **1885**, 527); König (*Landw. Versuchsstat.* **26**, (1885) 360; *J. B.* **1881**, 1169); F. Parmentier (*Compt. rend.* **104**, (1887) 686; *J. B.* **1887**, 162); E. Peterson (*Ber.* **21**, (1888) 3257; *J. B.* **1888**, 643); Franz Hundeshagen (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 141; *C.-B.* **1889** I, 619); H. Beuf (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 852; *C.-B.* **1890** II, 218; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 599); Gernez (*Compt. rend.* **112**, (1891) 226; *C.-B.* **1891** I, 614; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 185); C. Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 314; *C.-B.* **1893** I, 467; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 275; *C.-B.* **1893** II, 418); F. Kehrmann (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 76; *C.-B.* **1893** I, 469; *Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 138; *C.-B.* **1893** II, 23; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 406; *C.-B.* **1895** I, 199); U. Alvisi (*Atti dei Linc.* [5] **3**, (1894) I, 494; *C.-B.* **1894** II, 271); Th. R. Offer (*C.-B. Physiol.* **8**, (1895) 801; *C.-B.* **1895** I, 812); F. Mawrow (*Z. anorg. Chem.* **28**, (1901) 162; *C.-B.* **1901** II, 1042; *Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 156; *C.-B.* **1902** I, 251); G. Levy u. E. Spelta (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) I, 207; *C.-B.* **1903** II, 16); A. Miolati (*Rivista tecnica* **3**; *C.-B.* **1903** II, 789; *Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 335; *C.-B.* **1904** I, 253); F. Seiler u. A. Verda (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 1121; *C.-B.* **1904** I, 55); A. Schlicht (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1299; *C.-B.* **1907** I, 424).

Mit Vanadinsäure: W. Gibbs (*Chem. N.* **48**, (1883) 155; *J. B.* **1883**, 382; *Proc. Am. Acad.* **21**, (1885) 50; *Am. Chem. J.* **7**, (1885) 209 u. 313; *J. B.* **1885**, 527); A. Ditte (*Compt. rend.* **102**, (1886) 757, 1019 u. 1105; *J. B.* **1886**, 457, 458 u. 461); C. Friedheim u. M. Szamatólski (*Ber.* **23**, (1890) 1530; *C.-B.* **1890** II, 89); C. Friedheim (*Ber.* **24**, (1891) 1173; *C.-B.* **1891** I, 960; *Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 437; *C.-B.* **1894** II, 457).

Mit Wolframsäure und Vanadinsäure: Smith u. Exner (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 573; *C.-B.* **1902** II, 425); A. Rogers (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 298; *C. B.* **1903** I, 953).

Auch trikomplexe Verbb., wie Phosphorwolframvanadate, Phosphormolybdänvanadate usw. sind bekannt, vgl. bei W, Mo, V usw.

h) *Gegen organische Verbindungen.* — Bei einer Lsg. von 0.434 g pro ccm gibt eine wss. Lsg. von H_3PO_4 nur eine sehr unbedeutende Menge Säure an Ae. ab ($^1/_{2700}$ bis $^1/_{2900}$); umgekehrt gibt aber eine ätherische Lsg. von H_3PO_4 beim Schütteln mit W. fast die gesamte Menge der Säure ab. Ganz anders verläuft die Rk., wenn an Stelle der verd. H_3PO_4 reine oder konz. Säure genommen wird. Schüttelt man fl. H_3PO_4 mit dem gleichen Vol. Ae., so mischen sich die beiden Fll. vollständig unter lebhafter Wärmeentw. Es entsteht dann eine wirkliche Verb., welche wenig beständig ist. Man kann eine beliebige Menge A. zusetzen, ohne daß W. abgeschieden wird. Bei Zusatz von W. wird dieses anfangs gel., in einem bestimmten Augenblicke wird eine geringe Ätherschicht abgeschieden, welche reich an H_3PO_4 ist. Steigert man die Wassermengen immer weiter, so erfolgt immer wieder Abscheidung ätherischer Schichten, die aber immer verdünntere Lsgg. von H_3PO_4 darstellen, bis schließlich das für verd., wss. Lsgg. und Ae. beobachtete Teilungsverhältnis sich herstellt. Man muß also annehmen, daß Ae. und H_3PO_4 eine eigentümliche, nach ihrem Ver-

halten von Phosphorsäureäthylester ganz verschiedene Verb. liefern, welche durch reichliche Wassermengen vollständig zersetzt wird. BERTHELOT u. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **123**, 344; *Ber.* 19. Ref. 1045; *C.-B.* **1896** II, 625; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, 210; *C.-B.* **1897** II, 15).

Einw. auf Alkohole: P. CARRÉ (*Am. Chim. Phys.* [8] **5**, 345; *C.-B.* **1905** II, 390). — Einw. auf Glycol: P. CARRÉ (*Compt. rend.* **138**, 374; *C.-B.* **1904** I, 786). — Bei der Einw. einer mehr oder weniger wasserhaltigen H_3PO_4 auf Glycerin bei verschiedenen Tempp. hängt die Ausbeute an Glycerinphosphorsäure nicht nur von dem Wassergehalt der Säure und der Temp., sondern auch von der Dauer der Einw. wesentlich ab. H. IMBERT u. G. BELUGOU (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 935; *C.-B.* **1900** I, 13). — Vgl. ferner: P. CARRÉ (*Compt. rend.* **137**, (1903) 1070; *C.-B.* **1904** I, 257; *Compt. rend.* **138**, 47; *C.-B.* **1904** I, 431); F. B. POWER u. F. TUTIN (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 72; *C.-B.* **1905** I, 1081; *J. Chem. Soc.* **87**, 249; *C.-B.* **1905** I, 1308). — Einw. auf Mannit: PORTES u. PRUNIER (*J. Pharm. Chim.* [6] **15**, 457; *C.-B.* **1902** I, 1318); P. CARRÉ (*Compt. rend.* **136**, 306; *C.-B.* **1903** I, 625). — Einw. auf Erythrit: P. CARRÉ (*Compt. rend.* **136**, 456; *C.-B.* **1903** I, 695). — Bei der Einw. von $C_2H_5.ONa$ auf H_3PO_4 bildet sich zuerst das saure, dann das neutrale Phosphat. A. BENRATH (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 390; *C.-B.* **1906** IIa, 229). — Einw. auf Ester: P. N. RAIKOW u. P. TISCHKOW (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1268; *C.-B.* **1906** Ia, 554). — Sulfanilsäure löst sich in H_3PO_4 erst bei 150°; bei höherer Temp. wird das Gemisch dunkel und liefert gegen 300° SO_2. — Sulfosalicylsäure löst sich bei gewöhnlicher Temp. und entwickelt SO_2 bei 200°. — Disulfosalicylsäure löst sich weder in k. noch in w. H_3PO_4; das Gemisch gibt bei 210° SO_2. — Kaliummethylsulfat löst sich in H_3PO_4 bei gewöhnlicher Temp. und bildet bei 300° kein SO_2. RAIKOW. — Geschwindigkeitskonstante der Inversion des Rohrzuckers durch H_3PO_4: 6.21 (für HCl = 100). W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, (1884) 385; *J. B.* **1884**, 21). Die invertierende Kraft der H_3PO_4 auf Rohrzucker wird durch Neutralsalze bei 25° um 99.9% zurückgedrängt und schon bei 40° vollständig aufgehoben. J. SPOHR (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 32; *J. B.* **1885**, 1748; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 589). S. auch J. R. DUGGAU (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 211; *Chem. N.* **54**, (1886) 68 u. 80; *J. B.* **1886**, 25). — Verbb. der Wolle mit H_3PO_4: D. VORLÄNDER u. A. J. PEROLD (*Ann.* **345**, (1906) 288; *C.-B.* **1906** Ib, 1535). Verbb. mit Eieralbumin: G. STILLINGFLEET JOHNSON (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, 734; *J. B.* **1874**, 889). Zers. aromatischer Sulfosäuren durch H_3PO_4: C. FRIEDEL u. J. M. CRAFTS (*Compt. rend.* **109**, 95; *C.-B.* **1889** II, 364; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 577).

VIII. *Konstitution.* — Auf Grund der thermischen Verhältnisse stellt J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, (1870) 88 u. 497; *J. B.* **1870**, 124) die Konstitutionsformel $HPO_3\langle^{OH}_{H}$ auf. — Die H_3PO_4 ist keine dreibasische Säure im Sinne der Citronensäure, indem das dritte Äq. einer l. Base von der H_3PO_4 durch die schwächsten Einwirkungen und selbst durch Verdünnen mit W. getrennt wird und das dritte Äq. NH_3 sich nicht mit ihr verbindet oder verbunden bleibt. Die H_3PO_4 ist aber auch keine zweibasische Säure im Sinne der H_2SO_4, $H_2C_2O_4$ oder $H_6C_4O_6$, denn das zweite Äq. Base wird durch H_3PO_4 nicht neutralisiert und kann vollständig durch HCl und HNO_3 und wenigstens teilweise durch $CH_3.COOH$ abgetrennt werden. BERTHELOT u. LOUGUININE (*Compt. rend.* **81**, 1011 u. 1072; *J. B.* **1875**, 69); A. JOLY (*Compt. rend.* **94**, 529; *J. B.* **1882**, 21). Die erste Basizität der freien H_3PO_4 entspricht der einer starken, die zweite Basizität der einer schwachen Säure, während die dritte Phenolcharakter trägt. H_3PO_4 ist keine wahre dreibasische Säure, sondern vielmehr eine einbasische mit komplexer Funktion. D. BERTHELOT

(*Compt. rend.* **113**, (1891) 851; *C.-B.* **1892** I, 146; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 147). — Basizität der H_3PO_4 in der Kälte gegen Methylorange = 1, gegen Phenolphtaleïn = 2. R. T. THOMSEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, 195; *J. B.* **1887**, 2389). — H_3PO_4 ist den Leitfähigkeitsbestimmungen der Salze nach eine dreiatomige, zweibasische Säure. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **2**, 49; *J. B.* **1888**, 385). — Gegen KOH und NaOH verhält sich H_3PO_4 wie eine Säure, die 1.5 starke Säurefunktionen hat. Gegen $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ verhält sich H_3PO_4 wie eine Säure mit zwei starken und einer schwachen Funktion. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 511; *C.-B.* **1892** II, 454).

IX. *Physiologisches Verhalten.* — In verd. Lsg. nicht giftig; im konz. Zustande bewirkt sie dieselben Zufälle wie andere starke Säuren. POGGIALE (*J. Pharm.* [3] **36**, (1859) 241; *J. B.* **1859**, 664). Schon weniger als 0.5% H_3PO_4 sind imstande, die Fäulnis vollkommen zu verhindern; Schimmelvegetationen stellen sich jedoch selbst bei Anwesenheit von 1% H_3PO_4 ein. N. SIEBER (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 433; *J. B.* **1879**, 1020). S. auch HAYDUCK (*Z. Rüb. Zuck. Ind.* **19**, 231; *J. B.* **1882**, 1249). — 2.00 bis 3.00 g H_3PO_4 sind imstande, die Fäulnis von 1 Liter neutralisierter Bouillon aufzuhalten. P. MIQUEL (*Monit. scient.* [3] **14**, 170; *J. B.* **1884**, 1525). — Anwesenheit einer größeren Menge von H_3PO_4 befördert keineswegs das Wachstum der Hefe, sondern hindert dasselbe eher. A. GORDON SALAMON u. W. DE VERE MATHEW (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, 376; *Monit. scient.* [3] **15**, 954; *J. B.* **1885**, 2155). — Einw. der H_3PO_4 auf den Stoffwechsel: A. DESGREZ u. BL. GUENDE (*Compt. rend.* **142**, 1440; *C.-B.* **1906** IIa, 263). — Physiologische Funktionen: O. LÖW (*Biolog. C.-B.* **11**, 269; *C.-B.* **1891** II, 127).

X. *Verwendung.* (S. auch bei Phosphaten, S. 158.) — Als Lötrohrreagens. — Eine Mischung von H_3BO_3 und H_3PO_4 besitzt vor dem Borax verschiedene Vorzüge. W. A. ROSS (*Chem. N.* **46**, 179; *J. B.* **1882**, 1254). — Zum Avivieren von Seide und Baumwolle. C. KNAPSTEIN (*Färberzeitung* **15**, 101; *C.-B.* **1904** I, 1304). — Zur Herstellung von Zahnfüllungen, Porzellankitt usw. P. STEENBOCK (*D. R.-P.* 174558 (1903); *C.-B.* **1906** IIb, 1149). Mit $Ca_3(PO_4)_2$ gesättigte, von $CaSO_4$ freie H_3PO_4 eignet sich vorzugsweise zum Entkalken und teilweisen Absättigen des Dicksaftes nach der Filtration und vor dem Verkochen im Vakuum, dann aber auch zum Reinigen von Nachprodd. und zu osmotisierendem Syrup, die man passend verd., ev. mit etwas CaO versetzt und mit dem H_3PO_4-Präparat erhitzt. A. ROSE. S. auch C. SCHEIBLER (*Dingl.* **211**, (1874) 267; *J. B.* **1874**, 1167).

Um H_3PO_4 leichter transportieren zu können, läßt man die Säure von D. 1.750 durch Kieselgur aufnehmen, welcher mit dem doppelten Gew. der Säure ein Pulver bildet, das leicht in Eisen- oder Holzgefäßen verpackt und verschickt werden kann. NEWLANDS (*Engl. Pat.* 13863 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 781; *C.-B.* **1892** I, 110).

XI. *Phosphate.* A. *Salze der Orthophosphorsäure.* a) *Allgemeines.* — In denselben sind entweder sämtliche drei H-Atome der H_3PO_4 durch Metalle vertreten, *tertiäre* oder *normale Orthophosphate*, $M^I{}_3PO_4$ — oder zwei Atome, *sekundäre Orthophosphate*, $M^I{}_2HPO_4$ — oder nur ein Atom, *primäre Orthophosphate*, $^1/_3$-gesättigte Salze, $M^IH_2PO_4$, usw. — Siehe auch KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] **59**, (1849) 129; *Pharm. C.-B.* **1849**, 737 u. 764; *Chem. Gaz.* **1850**, 28 u. 50; *J. B.* **1849**, 229).

b) *Bildung und Darstellung.* — Die Affinität des P_2O_5 zu Basen ist größer als die des CO_2, B_2O_3 und der H_3PO_2 und H_3PO_3. — Verwandtschaft der Metalle zur H_3PO_4: W. MÜLLER-ERZBACH (*Abhandl. Naturw. Ver. Bremen* **1884**, 81; *J. B.* **1884**, 16).

1. Beim Zusammenbringen von wss. H_3PO_4 mit Basen. Die l. Phosphate werden direkt aus Säure und Base, oder deren Karbonat, dargestellt, die unl. durch Wechselzersetzung erhalten. Bei der Bereitung der unl. Phosphate resultiert meistenteils ein tertiäres Salz, auch wenn zur Darst. ein sekundäres Alkaliphosphat angewandt wurde. Vermischt man z. B. eine Lsg.

von $Na_2HPO_4.12H_2O$ mit einer Lsg. von $Pb(CH_3.COO)_2$, so erhält man $Pb_3(PO_4)_2$ und ebenso bildet sich aus Lsgg. von $Na_2HPO_4.12H_2O$ und $AgNO_3$ das Salz Ag_3PO_4. GRAHAM-OTTO-MICHAELIS (*Lehrb. d. anorg. Chem.*, 5. Aufl., II, 2, 361). — 2. Beim Glühen von HPO_3 oder $H_4P_2O_7$ oder deren Salze mit überschüssigen Basen oder beim Erhitzen derselben mit W. auf 280°. — 3. Bei der Einw. von wss. Alkalien auf P_4O. LE VERRIER (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1836) 174; **65**, (1837) 257; *Ann.* **27**, (1838) 167; *J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 18). — 4. Beim Kochen der Nitrilotrimetaphosphate mit konz. H_2SO_4 unter Zusatz von Br oder roter rauchender HNO_3. A. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 251). — 5. Versetzt man Lsgg. von Metallsalzen mit einem gel. Phosphat in der Weise, daß das Ganze noch sauer reagiert, so erhält man die Phosphate in kristallinischer Form. W. SKEY (*Chem. N.* **22**, 61; *C.-B.* **1870**, 677; *J. B.* **1870**, 282). — 6. Kristallinisch werden unl. Phosphate erhalten, wenn man als Lösungsmittel geschmolzene HPO_3 und Ag_3PO_4 anwendet. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **96**, 849; *J. B.* **1883**, 319); siehe auch A. DITTE (*Compt. rend.* **96**, 1048; *J. B.* **1883**, 419).

Bildung der natürlichen Phosphate. — Vgl. besonders: L. DIEULAFAIT (*Compt. rend.* **98**, (1884) 841; **99**, (1884) 259, 440 u. 813; *J. B.* **1884**, 1941); H. SJÖGREN (*Jahrb. Miner.* **1884**, Ref. 1, 81; *J. B.* **1884**, 1943); ARMAND GAUTIER (*Compt. rend.* **116**, 1271; *C.-B.* **1893** II, 238; *Ber.* **26**, Ref. 527); H. LASNE (*Ann. Chim. anal. appl.* **3**, 6 u. 40; *C.-B.* **1898** I, 790); AD. CARNOT (*Ann. Chim. anal. appl.* **3**, 82; *C.-B.* **1898** I, 1036); ST. MEUNIER (*Jahrb. Miner.* **1898** II, 265; *C.-B.* **1898** II, 1071); JOFFRE (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, 511; *C.-B.* **1899** II, 71).

c) *Technische Darstellung.* — 1. Rohphosphate von Al, Fe, Ca usw. werden derart aufgeschlossen, daß man sie mit NaCl und Kohle oder Koks im fein gemahlenen Zustande innig mischt und danach mit Luft und überhitztem W.-Dampf behandelt. Unter Entw. von CO_2 und HCl entstehen Natriumphosphat und -aluminat, die man durch Kristallisation voneinander trennt. WILLIAMS (*Engl. Pat.* 993, (1880); *Ber.* **14**, 696; *Chem. Ztg.* **1881**, 58; *J. B.* **1881**, 1270).

2. Bei der Gewinnung von Alkaliphosphaten aus Alkalisulfat mittels einer sauer reagierenden Lsg. von $Ca_3(PO_4)_2$ zeigt sich der große Übelstand, daß der sich bildende Gips in außerordentlich voluminöser Form ausfällt, so daß er sich nur schwer von der Lsg. trennen läßt und ein höchst langwieriges und umständliches Auswaschen erfordert. Man kann denselben jedoch als eine leicht abzufiltrierende Ausscheidung erhalten, wenn man die Alkalisulfatlsg. mit einem abgemessenen Vol. einer H_3PO_4-Lsg. und einer berechneten Menge fein gemahlenem $CaCO_3$ behandelt. Anstatt der reinen Kreide kann man vorteilhaft ein kreidehaltiges Phosphat verwenden, wie solches unter dem Namen *Craie grise* in Nordfrankreich, Belgien und an anderen Orten massenhaft vorkommt. Die Kreide dieses Phosphates wird durch den Prozeß in $CaSO_4$ verwandelt und die unl. H_3PO_4 desselben kann nunmehr ohne größeren Aufwand an H_2SO_4 als gewöhnlich aufgeschlossen werden oder dient zur Bereitung der für das vorliegende Verfahren notwendigen H_3PO_4. H. u. E. ALBERT (*D. R.-P.* 69491 (1892); *C.-B.* **1893** II, 639; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 844).

3. Die bei der Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochen und Hornschläuchen durch Maceration mit HCl erhaltene Lsg. von $CaCl_2$ und $Ca(H_2PO_4)_2$ wird mit H_2SO_4 und primärem Alkalisulfat versetzt, wobei Rk. nach: $2CaCl_2 + CaH_4(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2MHSO_4 = 3CaSO_4 + 4HCl + 2MH_2PO_4$ eintritt. Das $CaSO_4$ wird abfiltriert und das Filtrat erneut zum Extrahieren der Knochen benutzt, was man zwei- bis dreimal ausführen kann, wobei die Menge des primären Alkaliphosphates beständig zunimmt.

Dessen Lsg. wird dann weiter durch Digestion mit Knochenpräcipitat und primärem Alkalisulfat angereichert, so daß schließlich die gesamte H_3PO_4 als Alkalimonophosphat und die HCl als Alkalichlorid vorhanden ist. Die erhaltenen Laugen werden, wenn es sich um das Kaliumphosphat handelt, zur Kristallisation eingedampft; dagegen neutralisiert man beim Natriumsalze vorher mit Soda. L. Büchner (*D. R.-P.* 107511 (1897); *C.-B.* **1900** I, 935).

d) *Löslichkeit.* — Sämtliche Salze des NH_4, K, Na, Cs und Rb sind in W. l., die übrigen Salze dagegen, mit Ausnahme der normalen Tl-Salze, sind fast gar nicht in W. l., außer bei Überschuß von H_3PO_4; sie lösen sich auch in verd. HNO_3; diese Lsgg. geben mit solchen von $Pb(NO_3)_2$ oder $Pb(CH_3COO)_2$ einen weißen pulvrigen Nd. Die nicht in W. l. Salze lösen sich fast ausnahmslos in HNO_3; Essigsäure löst die meisten, jedoch schwieriger, und das Pb-Salz kaum, das Al- und Fe-Salz, sowie das Ammoniumuranylphosphat gar nicht. Auch in wss. Lsgg. von Ammoniumsalzen, besonders in NH_4Cl, lösen sie sich ein wenig.

e) *Physikalische Eigenschaften.* — *Bildungswärme:* Berthelot (*Compt. rend.* **87**, (1878) 575; *C.-B.* **1878**, 781; *J. B.* **1878**, 96). — *Spez. Wärme:* H. Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/65) 101; *J. B.* **1864**, 54). — *Lösungswärme:* J. Thomsen (*Ber.* **6**, (1873) 710; *J. B.* **1872**, 66). — *Wärmeleitung und optischer Charakter:* V. v. Lang (*Pogg.* **135**, (1868) 29; *J. B.* **1868**, 56). — *Lichtbrechung:* Haldor, Topsoe u. C. Christiansen (*Pogg.* Erg.-Bd. **6**, (1874) 499; *J. B.* **1873**, 138). — *Kristallographisches:* H. Sainte-Claire Deville u. H. Carou (*Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, (1863) 443; *C.-B.* **1864**, 145; *J. B.* **1863**, 145); C. Rammelsberg (*Ber.* **3**, (1870) 276); Haushofer (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 262 u. 265). Näheres s. bei den einzelnen Phosphaten. — *Verhalten bei der Elektrolyse*: Hittorf (*Pogg.* **89**, (1853) 209); Daniell u. Miller (*Phil. Trans.* **1844**, 11; *Pogg.* **64**, (1845) 18).

f) *Reaktion.* — Die tertiären Alkalisalze reagieren in wss. Lsg. stark, die sekundären schwach alkalisch und die primären sauer.

g) *Verhalten beim Erhitzen.* — Die tertiären Salze erleiden durch Glühen keine Veränderung, die sekundären werden dabei unter Verlust von W. nach $2M_2HPO_4 = H_2O + M_4P_2O_7$ in Pyrophosphate verwandelt, während die primären Salze und ebenso das $(NH_4)NaHPO_4$ (Phosphorsalz) nach: $MH_2PO_4 = H_2O + MPO_3$, bzw. $(NH_4)NaHPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O$, unter W.- bzw. auch unter NH_3-Verlust in Metaphosphate übergehen.

h) *Chemisches Verhalten.* α) *Der festen Salze.* — Kohle scheint, außer bei Ggw. von SiO_2 (vgl. bei Phosphor, Darst.), die Phosphate der fixen Alkalien auch bei starker Glühhitze nicht zu zersetzen; die übrigen Phosphate zersetzt sie teils in das betr. Metalloxyd und freien P (z. B. Mg-Salze), teils in Metall und freien P (z. B. Pb-Salze), teils unter B. des entsprechenden Metallphosphids, wobei meistens zugleich ein Teil des P in Freiheit gesetzt wird. — Der durch Bleiacetat oder -nitrat erhaltene Nd. schmilzt in der äußeren Lötrohrflamme auf der Kohle zu einer Kugel, die beim Erkalten eckig erstarrt, liefert mit Borax ein in der Hitze klares, beim Erkalten undurchsichtig und weißwerdendes Glas und scheidet bei heftigem Glühen mit Kohle P aus; in W. verteilt und mit H_2S zersetzt, liefert es ein H_3PO_4 enthaltendes Filtrat. — Den in W. unl. Salzen entzieht schmelzendes KOH oder sd. Kalilauge teils keine Säure (z. B. $Ca_3(PO_4)_2$), teils fast den gesamten Gehalt (z. B. den Salzen von Mg, Cr, Mn und Fe). — Die mit SiO_2 gemengten Erdalkaliphosphate verlieren bei Weißglut im CO-Strome den gesamten P durch Reduktion; $AlPO_4$ wird nur reduziert, wenn noch CaO zugegen ist, $FePO_4$ und $Ni_3(PO_4)_2$ halten auch bei Weißglut P zurück. Schloesing (*Bull. soc. chim.* [2] **2**, 350; *J. B.* **1864**, 692). — Schmilzt man Phosphate mit Bortrioxyd auf der Kohle vor dem Lötrohre, bringt, wenn das Glas ruhig fließt, ein Stückchen feinen Klavierdraht hinein und bläst stark mit der inneren Flamme, so bildet sich eine geschmolzene Kugel von magnetischem, sprödem Eisenphosphid. Könnte hierbei die Base des Salzes störend sein, so löst man in HCl, sättigt die k. Lsg. mit $Fe(OH)_3$, erhitzt das Filtrat zum

Kochen und behandelt das hierdurch gefällte basische Ferriphosphat, wie oben mit B_2O_3 und Klavierdraht. BERZELIUS. — Beim Erhitzen mit K geben die Phosphate Kaliumphosphid. Erhitzt man daher ein Phosphat in einer Glasröhre mit K, entfernt nach dem Erkalten das überschüssige K mit Hg, und bläst feuchte Luft ein, oder befeuchtet den Rückstand mit W., so entwickelt sich PH_3, durch den Geruch zu erkennen, THÉNARD (*Ann. Chim. Phys.* [3] **14**, (1845) 5; *Ann.* **55**, (1845) 27); VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **25**, (1824) 401.) — Statt des K kann man auch Na oder Mg anwenden. BUNSEN (*Ann.* **138**, (1866) 257; *J. B.* **1866**, 783). — Sämtliche Phosphate sind durch H_2SO_4 zersetzbar: Ein mit konz. H_2SO_4 befeuchteter Pt-Draht, den man in das fein gepulverte Salz taucht und dann in der Lötrohrflamme erhitzt, erteilt derselben eine, besonders im Dunkeln leicht wahrnehmbare, grüne Färbung. FUCHS; ERDMANN (*Schw.* **24**, (1818) 130; **59**, (1830) 96).

β) *Verhalten der Lösungen.* — Sämtliche löslichen Orthophosphate werden durch Magnesiamischung weiß, durch Pb-Salze ebenfalls weiß und durch $AgNO_3$ citronengelb gefällt; die tertiären und sekundären Salze fällen wss. Lsgg. von $BaCl_2$ und sämtliche drei Reihen von Salzen rufen in Kalk- oder Barytwasser Ndd. hervor. — Ihre Lsg. in HNO_3 fällt, wenn sie keinen zu großen Überschuß von HNO_3 enthält, ebenfalls aus Pb-Salzen einen weißen, aus $AgNO_3$ einen gelben Nd.; die Menge dieser Ndd. wird durch Zusatz von NH_3 bis zur nicht ganz vollständigen Neutralisation der HNO_3 vermehrt. — Auch die stark HNO_3-haltige Lsg. sämtlicher Orthophosphate fällt aus mit überschüssiger HNO_3 versetzten und erwärmten Lsgg. von Ammoniummolybdat einen gelben pulverigen Nd. — Die Phosphate von NH_4, Ca, Ur und Cu werden von völlig wasserfreier HFl bei -29^0 bis -18^0 ganz oder zum Teil gelöst. GORE (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, (1869) 368). — Basische und in W. unlösliche Phosphate werden durch SO_2 unter Druck in saure Phosphate verwandelt. Th. PILTER (*Chem. Ind.* **1878**, 398; *J. B.* **1878**, 1124). — Die verschiedenen Phosphate erzeugen in Eiweißlsgg. keinen oder nur einen unerheblichen Niederschlag. A. HEINZIUS (*Pflügers Arch.* **34**, 330; *C.-B.* **1884**, 643; *J. B.* **1884**, 1413).

Einw. auf Stärke: A. BOIDIN (*Compt. rend.* **143**, 511; *C.-B.* **1906** IIb, 1563). — Einfluß der Phosphate auf die Gärung der Glukose durch Hefesaft: A. HARDEN u. W. J. YOUNG (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 189; *C.-B.* **1905** II, 347; *Proc. Roy. Soc.* **77**, Serie B. 405; *C.-B.* **1906** Ib, 1625).

i) *Verwendung.* 1. Zu Düngezwecken. — Vgl. besonders (alphabetisch geordnet): H. ALBERT u. H. VOLLBRECHT (*Landw. Versuchsstat.* **24**, (1879) 340; *J. B.* **1879**, 1120); K. ASŌ (*Bull. of the College of Agric., Tokio* **6**, (1904) 277; *C.-B.* **1904** II, 1428); BACHMANN (*J. f. Landw.* **54**, (1906) 301; *C.-B.* **1906** IIa, 969); R. BAHADUR (*Bull. of the College of Agric., Tokio* **6**, (1905) 421; *C.-B.* **1905** I, 1474); G. BALICKA-IWANOWSKA (*Anz. Akad. Wiss., Krakau* **1906**, 616; *C.-B.* **1907** I, 1700); P. BÄSSLER (*Biedermanns C.-B.* **29**, (1900) 12; *C.-B.* **1900** I, 431); E. DE BEAUMONT (*Compt. rend.* **44**, (1857) 506; *C.-B.* **1857**, 653; *J. B.* **1857**, 633); M. VAN BEMMELEN (*Landw. Versuchsstat.* **21**, (1878) 135; *J. B.* **1878**, 1140); BERTHELOT u. ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27**, (1892) 196; *C.-B.* **1892** II, 880); K. BIELER u. K. ASŌ (*Bull. of the College of Agric., Tokio* **4**, (1901) 241; *C.-B.* **1901** II, 895); BOBIERRE (*Compt. rend.* **43**, (1856) 473; **44**, (1857) 467); **45**, (1857) 167; **49**, (1859) 179; *Instit.* **1857**, 73; **1859**, 237; *Dingl.* **144**, (1857) 145; *J. B.* **1857**, 633); O. BÖTTCHER (*Landw. Versuchsstat.* **65**, (1907) 407; *C.-B.* **1907** I, 907); H. BORNTRÄGER (*Österr. Chem. Ztg.* **3**, (1900) 295; *C.-B.* **1900** II, 283); BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **45**, (1857) 833 u. 999; *J. B.* **1857**, 633); P. BREDT (*Biedermanns C.-B.* **17**, (1888) 804; *C.-B.* **1889** I, 108); W. BRUCH (*D. R.-P.* 79486 (1894); *C.-B.* **1895** I, 909); CLAUSEN (*J. f. Landw.* **51**, (1903) 77; *C.-B.* **1903** I, 1040; *J. f. Landw.* **53**, (1905) 213; *C.-B.* **1905** II, 692); J. T. CRAWLEY (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 1114; *C.-B.* **1903** I, 245); F. W. DAFERT u. O. REITMAIR (*Z. Landw. Vers.-Wes. Österr.* **3**, (1900) 589; *C.-B.* **1901** I, 231); L. DECOUR u. L. DRUMEL (*Biedermanns C.-B.* **26**, (1897) 79; *C.-B.* **1897** I, 877); P. P. DEHÉRAIN (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1286; *J. B.* **1884**, 1762; *Biedermanns C.-B.* **21**, (1892) 728; *C.-B.* **1893** I, 116); N. VON DEHN (*Biedermanns C.-B.* **22**, (1893) 590; *C.-B.* **1893** II, 617); DELANOUE (*Compt. rend.* **49**, (1859) 73, 180 u. 266; *Instit.* **1859**, 223 u. 247); DESCHAMP (*Compt. rend.* **49**, (1859) 1374); M. SAENZ DIEZ (*Memoria premiada — sobre el tema: Influencia de los fosfatos térreos en la vegetacion y procedimientos mas económicos para utilizarlos en la produccion de cereales*

en la Penísula, Madrid **1863**); E. DREYFUS (*Bull. soc. chim.* [2] **42**, (1884) 219; *J. B.* **1884**, 1766); DUGLÉRÉ (*Compt. rend.* **44**, (1857) 97; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 500; *J. B.* **1857**, 633); J. DUMONT (*Compt. rend.* **143**, (1906) 186; *C.-B.* **1906** II a, 699); C. ELSCHNER (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 252; *C.-B.* **1900** I, 924; *Chem. Ztg.* **25**, (1901) 68 u. 81; *C.-B.* **1901** I, 480); F. FARSKY (*Biedermanns C.-B.* **17**, (1888) 800; *C.-B.* **1889** I, 108); FIEDLER (*Landw. Versuchsstat.* **26**, (1880) 135; *J. B.* **1880**, 1321); M. FLEISCHER, A. KÖNIG u. R. KISSLING (*Landw. Jahrb.* **12**, (1883) 129 u. 193; *J. B.* **1883**, 1720); G. S. FRAPS (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 823; *C.-B.* **1906** II a, 703); P. DE GASPARIN (*Compt. rend.* **98**, (1884) 201 u. 963; *J. B.* **1884**, 1770 u. 1771); E. GATELLIER (*C.-B.* **1888**, 762; *J. B.* **1888**, 2746); GATTY (*Polyt. C.-B.* **1855**, 112; *Pharm. C.-B.* **1855**, 92; *J. B.* **1855**, 803); GIRARD (*Monit. scient.* [4] **6**, (1892) II, 797; *C.-B.* **1892** II, 1062); T. S. GLADDING (*Am. Chem. J.* **4**, (1884) 123; *Chem. N.* **46**, (1884) 18; *J. B.* **1884**, 1769); L. GRANDEAU (*Biedermanns C.-B.* **27**, (1898) 808; *C.-B.* **1899** I, 443); G. GRAY (*Chem. N.* **92**, (1905) 77; *C.-B.* **1905** II, 981); A. GRÉGOIRE u. J. HENDRICK (*Bull. stat. agric. Gembloux* **74**, (1904) 33; *C.-B.* **1904** II, 555); GRIMM (*Chem. Ind.* **24**, (1901) 213; *C.-B.* **1901** I, 1211); E. GÜNTZ (*Biedermanns C.-B.* **19**, (1890) 86; *C.-B.* **1890** I, 771); E. HASELHOFF (*Landw. Jahrb.* **34**, (1905) 597; *C.-B.* **1905** II, 1043); HAUTEFEUILLE (*Répert. Chim. appl.* **3**, (1861) 475; **4**, (1861) 16; *J. B.* **1861**, 905); E. HEIDEN (*Biedermanns C.-B.* **17**, (1888) 798; *C.-B.* **1889** I, 108); E. HEIDEN u. G. KÜHN (*Landw. Versuchsstat.* **35**, (1888) 457; *C.-B.* **1889** I, 106); W. HOFFMEISTER (*Landw. Versuchsstat.* **46**, (1895) 399; *C.-B.* **1896** I, 174); G. HOYERMANN (*C.-B.* **1886**, 158; *J. B.* **1886**, 2107); J. HUGHES (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, (1901) 325; *C.-B.* **1901** I, 1392); O. JÄHNE (*Z. angew. Chem.* **1892**, 229; *C.-B.* **1892** II, 120); E. JENSCH (*Z. angew. Chem.* **1889**, 299; *C.-B.* **1889** II, 157); JOFFRE (*Monit. scient.* [3] **16**, (1886) 1061; *J. B.* **1886**, 2107; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 165 u. 258; *C.-B.* **1893** I, 841; **1903** II, 114; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1 u. 42; *C.-B.* **1896** I, 381, *Monit. scient.* [4] **17**, (1903) I, 145; *C.-B.* **1903** I, 850); H. JOULIE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 631 u. 1288; *J. B.* **1873**, 1049; *Compt. rend.* **88**, (1879) 1324; *Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 244; *Monit. scient.* [3] **9**, (1879) 859; *J. B.* **1859**, 1124); T. KATAYAMA (*Bull. of the College of Agric., Tokio* **6**, (1905) 353; *C.-B.* **1905** I, 1509); O. KELLNER (*Z. Landw. Vers.-Wes. Österr.* **4**, (1901) 124; *C.-B.* **1901** I, 969); O. KELLNER u. O. BÖTTCHER (*Biedermanns C.-B.* **30**, (1901) 7; *C.-B.* **1901** I, 340; *Chem. Ztg.* **26**, (1902) 8; *C.-B.* **1902** I, 366); O. KELLNER, Y. KOZAI, Y. MORI u. M. NAGOAKA (*Imperial University, College of Agriculture, Bull. Nr.* **12**, 1; *C.-B.* **1893** II, 115; *Landw. Versuchsstat.* **43**, (1894) 1; *C.-B.* **1894** I, 298); P. KIENLEN (*Monit. scient.* [3] **14**, (1884) 995; *J. B.* **1884**, 1766); KLIEN (*Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1893** II, 124; *C.-B.* **1894** II, 483); C. H. KNOOP (*D. R.-P.* 107512 (1898); 107919 (1897); *C.-B.* **1900** I, 935); W. KNOP (*C.-B.* **1864**, 170; *J. B.* **1864**, 781); J. KÖNIG (*N. Z. Rüb.* **21**, (1888) 274; *C.-B.* **1889** I, **106**); KRAUT (*Hennebergs Journ. f. Landwirtschaft* **1855**, 503; *Pharm. C.-B.* **1855**, 876); KROCKER u. H. GRAHL (*Landw. Versuchsstat.* **27**, (1881) 151; *J. B.* **1881**, 1290); J. LEHMANN (*Ann.* **108**, (1858) 357; *Répert. Chim. appl.* **1**, (1858) 233; *J. B.* **1858**, 656); VON LIEBENBERG (*Biedermanns C.-B.* **24**, (1895) 663 u. 729; *C.-B.* **1896** I, 174 u. 281); LINDET (*Bull. soc. chim.* [3] **9** u. **10**, (1893) 1; *C.-B.* **1893** I, 436; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 318; *C.-B.* **1893** II, 114); F. L. LLOYD (*Chem. N.* **49**, (1884) 229; *J. B.* **1884**, 1768); LOGES (*Biedermanns C.-B.* **25**, (1896) 366; *C.-B.* **1896** II, 443); C. LUMIA (*Staz. sperim. agar. ital.* **35**, (1902) 525; *C.-B.* **1902** II, 1338); M. MÄRCKER (*C.-B.* **1881**, 446; *J. B.* **1881**, 1291; *Landw. Versuchsstat.* **26**, (1881) 393; *J. B.* **1881**, 1296; *C.-B.* **1883**, 797; *J. B.* **1883**, 1720; *N. Z. Rüb.* **24**, (1890) 275 u. 285; *C.-B.* **1890** II, 116 u. 253; *N. Z. Rüb.* **25**, (1890) 5; *C.-B.* **1890** II, 454; *Deutsche Landw. Presse* **18**, (1891) 211; *Biedermanns C.-B.* **24**, (1891) 244; *C.-B.* **1891** I, 1065; *N. Z. Rüb.* **29**, (1893) 217; *C.-B.* **1893** I, 117; *Biedermanns C.-B.* **23**, (1894) 374; *C.-B.* **1894** II, 174; *N. Z. Rüb.* **33**, (1894) 81; *C.-B.* **1894** II, 594; *Biedermanns C.-B.* **1898**, 730; *C.-B.* **1899** I, 301); W. MATHESIUS (*D. R.-P.* 168396 (1906); *C.-B.* **1906** I b, 1308); F. MEISSL u. O. REITMAIR (*Ztschr. landw. Vers.-Wes. Österr.* **1**, (1898) 6; *C.-B.* **1898** I, 523); H. MENNICKE (*Z. angew. Chem.* **1900**, 1031; *C.-B.* **1900** II, 1039); MEUGY (*Ann. Min.* [5] **11**, (1857) 149; *J. B.* **1857**, 633; *Compt. rend.* **48**, (1859) 225; **49**, (1859) 201; *Instit.* **1859**, 35); E. MEYER (*Chem. Rundsch.* **1897**, 62; *C.-B.* **1897** I, 613); TH. MEYER (*Z. angew. Chem.* **1891**, 478; *C.-B.* **1891** II, 673; *Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1267; *C.-B.* **1893** II, 876); A. MILLOT (*Bull. soc. chim.* [2] **18**, (1872) 13; *J. B.* **1872**, 1002; *Compt. rend.* **82**, (1876) 522; *J. B.* **1876**, 1124); H. MINSSEN u. BR. TAKE (*Biedermanns C.-B.* **29**, (1900) 447; *C.-B.* **1900** II, 642); MOLON (*Compt. rend.* **49**, (1859) 200 u. 468); C. MONTANARI (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 988; *C.-B.* **1905** II, 1282; *Staz. sperim. agr. ital.* **39**, (1905) 323; *C.-B.* **1906** II b, 1624); ALEX MÜLLER (*Dingl.* **140**, (1856) 467; *J. B.* **1856**, 803); L. MULDA (*Dingl.* **144**, (1857) 140; *J. B.* **1857**, 633); M. NAGAOKA (*Bull. of the College of agric., Tokio* **6**, (1904) 195, 215 u. 263; *C.-B.* **1904** II, 1427, 1428 u. 1429); G. NANNES (*J. f. Landw.* **47**, (1899) 45; *C.-B.* **1899** I, 856; A. NANTIER (*C.-B.* **1888**, 487; *J. B.* **1888**, 2745); L. F. NILSON (*Biedermanns C.-B.* **18**, (1889) 608; *C.-B.* **1889** II, 983); G. PAGEOT u. GRANDEAU (*Biedermanns C.-B.* **24**, (1895) 743; *C.-B.* **1896** I, 281); T. L. PATTERSON (*Chem. N.* **25**, (1872) 255; *Am. Chemist* **3**, (1872) 59; *J. B.* **1872**, 1000); G. PATUREL (*Compt. rend.* **119**, (1894) 119; *C.-B.* **1894** II, 491; *Ann. agronom.* **1895**,

325; *Chem. Ztg.* **19**, (1895) Rep. 293; *C.-B.* **1895** II, 974; *Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 319; *C.-B.* **1897** I, 876); E. Peligot (*Compt. rend.* **80**, (1875) 133; *Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, (1875) 128 u. 141; *Am. Chemist* **5**, (1875) 399; *J. B.* **1875**, 1102); A. Perepelkin (*Ber.* **5**, (1872) 477; *J. B.* **1872**, 994); A. Petermann (*Bull. Stat. agric. Gembloux*, Nr. **45**, (1889) 43; *C.-B.* **1889** II, 1037); A. Petermann u. J. Graftian (*Bull. Stat. agric. Gembloux* **1898**, 5; *C.-B.* **1898** I, 402); Th. Pfeiffer u. H. Thurmann (*Landw. Versuchsstat.* **47**, (1896) 343; *C.-B.* **1896** II, 678; W. B. Phillips (*Chem. N.* **51**, (1885) 64; *J. B.* **1885**, 2126); W. Pillitz (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 55 u. 282; *J. B.* **1875**, 1097); T. Poggi u. P. Maissen (*Bollett. Staz. agraria di Modena* **7**, 11; **15**, (1888) 583; *C.-B.* **1889** I, 358; *J. B.* **1888**, 2746); E. Pollacci (*L'Orosi* **19**, (1896) 217; *C.-B.* **1896** II, 946); D. Prianischnikow (*Landw. Versuchsstat.* **56**, (1902) 107; *C.-B.* **1902** I, 276; *Ber. Deutsch. bot. Ges.* **23**, (1905) 8; *C.-B.* **1905** I, 1045; *Landw. Versuchsstat.* **65**, (1906) 23; *C.-B.* **1906** IIb, 1454); L. Ravel (*J. d'agric. prat.* **2**, (1889) 969; *Biedermanns C.-B.* **19**, (1890) 83; *C.-B.* **1890** I, 771); G. Raulin (*Compt. rend.* **109**, (1889) 375; *C.-B.* **1889** II, 773; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 699); M. A. von Reis (*Z. angew. Chem.* **1892**, 229; *C.-B.* **1892** II, 120); Th. Remy u. O. Neumann (*Biedermanns C.-B.* **31**, (1902) 374; *C.-B.* **1902** II, 765); Römer (*Z. Rüb.* **1905**, 764; *C.-B.* **1905** II, 851); Runge (*Dingl.* **145**, (1857) 230; *C.-B.* **1858**, 87; *J. B.* **1857**, 632); Th. Schloesing (*Compt. rend.* **127**, (1898) 820; *C.-B.* **1899** I, 301; *Compt. rend.* **131**, (1900) 211; *C.-B.* **1900** II, 523; *Compt. rend.* **132**, (1901) 1189; *C.-B.* **1901** I, 1385); M. Schmoeger (*Biedermanns C.-B.* **26**, (1897) 153; *C.-B.* **1897** I, 1249); W. Schneidewind u. D. Meyer (*Landw. Jahrb.* **33**, (1904) 342; *C.-B.* **1904** II, 788); W. Schneidewind, D. Meyer u. H. Frese (*Landw. Jahrb.* **35**, (1906) 927; *C.-B.* **1907** I, 748); C. Schreiber (*Biedermanns C.-B.* **29**, (1900) 162; *C.-B.* **1900** I, 1234); O. Schreiner u. G. Failyer. (*J. of Phys. Chem.* **10**, (1906) 239; *C.-B.* **1906** IIa, 549); Schucht (*Z. angew. Chem.* **1890**, 594; *C.-B.* **1890** II, 859); H. Schwarz (*Dingl.* **215**, (1875) 251 u. 349; *J. B.* **1875**, 1072); Scott (*Engl. Pat.* **311**, (1882); *Ber.* **16**, (1883) 266; *J. B.* **1883**, 1718); C. von Seelhorst (*J. f. Landw.* **51**, (1903) 212; *C.-B.* **1903** II, 60); Frank T. Shutt (*Chem. N.* **74**, (1896) 4; *C.-B.* **1896** II, 442); A. Smetham (*J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 112; *C.-B.* **1895** I, 810); St. Smorawski u. H. Jacobson (*Biedermanns C.-B.* **25**, (1896) 580; *C.-B.* **1896** II, 946); H. G. Söderbaum (*Landw. Versuchsstat.* **63**, (1905) 247; *C.-B.* **1906** Ia, 493); Solvay & Co. (*D. R.-P.* 46834 (1887); *C.-B.* **1889** II, 350); M. Stahl-Schröder (*J. Landw.* **40**, (1892) 213; *C.-B.* **1892** II, 1078); H. Steffeck u. M. Maergker (*Biedermanns C.-B.* **27**, (1898) 661; *C.-B.* **1898** II, 937); Stöckhardt (*Aus Stöckhardts chem. Ackersmann* **1856**, Nr. 2 in *C.-B.* **1856**, 464); Julius Stoklasa (*C.-B.* **1888**, 1236; *J.-B.* **1888**, 2746; *Böhm. Ztschr. f. Zucker-Ind.* **14**, (1890) 137; *C.-B.* **1890** I, 771; *Landw. Versuchsstat.* **38**, (1890) 197; *C.-B.* **1890** II, 761; *Landw. Versuchsstat.* **38**, (1891) 401; *C.-B.* **1891** I, 889; *Chem. Ztg.* **15**, (1891) 543; *C.-B.* **1891** I, 1062; *Biedermanns C.-B.* **20**, (1891) 568; *C.-B.* **1891** II, 767; *Landw. Versuchsstat.* **42**, (1893) 439; *C.-B.* **1893** II, 876; *Biedermanns C.-B.* **23**, (1894) 585; *C.-B.* **1894** II, 616; *Landw. Versuchsstat.* **45**, (1895) 161; *C.-B.* **1895** I, 115); A. Stutzer (*Biedermanns C.-B.* **20**, (1891) 501; *C.-B.* **1891** II, 491); W. F. Sutherst (*Chem. N.* **84**, (1901) 199; *C.-B.* **1901** II, 1214; (*Chem. N.* **85**, (1902) 157; *C.-B.* **1902** I, 1416); Br. Take (*Biedermanns C.-B.* **24**, (1895) 82; *C.-B.* **1895** I, 895); Taucré (*N. Z. Rüb.* **37**, (1896) 206; *C.-B.* **1897** I, 195); P. Thénard (*Monit. scient.* [3] **9**, (1879) 1175; *J. B.* **1879**, 1120); P. Thibault (*Compt. rend.* **80**, (1875) 1144; *Bull. soc. chim.* [2] **23**, (1875) 480; [2] **24**, (1875) 236; *C.-B.* **1875**, 410; *J. B.* **1875**, 1072); A. Thomson (*Inaugural-Dissertation, Dorpat* **1890**; *Biedermanns C.-B.* **19**, (1890) 585; *C.-B.* **1890** II, 922); Ulbricht (*Biedermanns C.-B.* **19**, (1890) 92; *C.-B.* **1890** I, 772); M. Ullmann u. A. Grimm *Chem. Ind.* **23**, (1900) 61; *C.-B.* **1900** I, 830); Ville (*Compt. rend.* **45**, (1857) 996; *J. B.* **1857**, 633); J. H. Vogel (*Z. angew. Chem.* **1891**, 568; *C.-B.* **1892** I, 71); Paul Wagner (*Dingl.* **252**, (1884) 303; *J. B.* **1884**, 1768; *N. Z. Rüb.* **22**, (1889) 49; *C.-B.* **1889** I, 358; *Chem. Ind.* **12**, (1889) 278; *C.-B.* **1889** II, 348; *Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1511; *C.-B.* **1894** II, 801; *Chem. Ztg.* **21**, (1897) 905; *C.-B.* **1898** I, 2203; *Biedermanns C.-B.* **24**, (1895) 706; *C.-B.* **1896** I, 174); Wedding u. Frank (*Monit. scient.* [3] **15**, (1885) 173; *J. B.* **1885**, 2063); F. Westhausser u. W. Zielstorff (*Landw. Versuchsstat.* **65**, (1907) 441; *C.-B.* **1907** I, 907); C. L. Wiklund (*Biedermanns C.-B.* **21**, (1892) 7; *C.-B.* **1892** I, 568); H. Woussen u. B. Corenwinder (*Compt. rend.* **80**, (1875) 557; *J. B.* **1875**, 1102); D. Wrampelmeyer (*Landw. Versuchsstat.* **45**, (1895) 186; *C.-B.* **1895** I, 115); H. B. Yardley (*J. Soc. Chem. Ind.* **3**, (1884) 430; *J. B.* **1884**, 1769; *J. Soc. Chem. Ind.* **4**, (1885) 386; *J. B.* **1885**, 2126); M. Zecchini (*Chem. N.* **81**, (1900) 210; *C.-B.* **1900** I, 1235).

2. In der Färberei. — Gatty (*Pharm. C.-B.* **1855**, 92; *Polyt. C.-B.* **1855**, 112; *J. B.* **1854**, 803); Bolley (*Dingl.* **134**, (1854) 143; *Pharm. C.-B.* **1854**, 877; *J. B.* **1855**, 803); P. Heermann (*Färberzeitung* **16**, (1905) 323; *C.-B.* **1906** Ia, 102).

3. In der Emailfabrikation. — R. F. Wagner (*D. R.-P.* 179440 (1906); *C.-B.* **1907** I, 1475).

4. Zur Herstellung von Zahnfüllungen, Porzellankitt usw. — P. Steenbock (*D. R.-P.* 174558 (1903); *C.-B.* **1906** IIb, 1149).

5. Als Reserven unter Alizarinfarbstoffen. — L. SPECHT u. A. HUTSCHEK (*Z. Farben- u. Textilchemie* **4**, 297; *C.-B.* **1905** II, 525).

B. *Salze von kondensierten Phosphorsäuren.* a) *Geschichte.* — Durch Zusammenschmelzen von Metaphosphaten mit $Na_4P_2O_7$ oder Na_3PO_4 haben FLEITMANN u. HENNEBERG, SCHWARZ (*Z. anorg. Chem.* **9**, 249; *C.-B.* **1895** II, 433) und STANGE (*Z. anorg. Chem.* **12**, 444; *C.-B.* **1896** II, 721) eigentümliche Salze, Tri-, Tetra- und Dekaphosphate, erhalten, die in ihren Rkk. zwischen den Meta- und Pyrophosphaten stehen und die sich als Salze kondensierter Phosphorsäuren, ähnlich der $H_4P_2O_7$ betrachten lassen. Die freie Triphosphorsäure hat SCHWARZ in wss. Lsg. beobachtet. (S. unten.)

b) *Triphosphorsäure und Triphosphate.* — Die freie Säure, $H_5P_3O_{10}$, welche aus dem Cu-Salz durch H_2S freigemacht werden kann, verwandelt sich in wss. Lsg. sehr schnell in $H_4P_2O_7$; dementsprechend wird Eiweiß nicht zum Gerinnen gebracht. Setzt man dagegen durch einen Tropfen CH_3CO_2H die Säure aus dem Natriumsalz in Freiheit, so koaguliert sie in statu nascendi das Eiweiß und zeigt hierin wieder einen charakteristischen Unterschied von der $H_4P_2O_7$. Daß sich $H_5P_3O_{10}$ in wss. Lsg. als unbeständig erweist, ist deshalb leicht erklärlich, weil eine relativ geringe Menge W. zur Umwandlung in $H_4P_2O_7$ nach: $2H_5P_3O_{10} + H_2O = 3H_4P_2O_7$ notwendig ist. SCHWARZ (*Z. anorg. Chem.* **9**, 257; *C.-B.* **1895** II, 433).

Das Natriumsalz entsteht beim Zusammenschmelzen von 100 T. wasserfreiem $Na_4P_2O_7$ mit 50 bis 55 T. Metaphosphat nach: $Na_4P_2O_7 + NaPO_3 = Na_5P_3O_{10}$. Nachdem die Masse einige Zeit im Flusse gewesen ist, läßt man langsam abkühlen und löst in möglichst wenig k. W. auf. Beim Kochen bildet sich schnell $Na_4P_2O_7$; Orthophosphat entsteht beim Kochen nicht. Mit Magnesiamischung erfolgt kein Nd., auf Zusatz von starkem NH_3 aber sofort eine weiße Fällung, da Orthophosphorsäure gebildet wird. Mineralsäuren und einige organische Säuren bewirken in der Kälte Umwandlung in Pyrophosphat, in der Siedehitze auch in Orthophosphat. Eine sehr charakteristische Reaktion, welche die $H_5P_3O_{10}$ von der $H_4P_2O_7$ scharf unterscheidet, besteht darin, daß erstere mit einem Überschusse einiger Schwermetallsalze, wie $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ nur in ganz konz., nicht aber in verdünnter Lsg. Ndd. bildet und in keinem Falle quantitativ ausfällt, während $H_4P_2O_7$ mit einem Überschusse der genannten Reagentien auch aus verdünnten Lsgg. quantitativ abgeschieden wird. Der Grund für diese Eigentümlichkeit der $H_5P_3O_{10}$ liegt in der B. von Doppelsalzen, die sich nach einiger Zeit in schön ausgebildeten Kristallen von konstanter Zus. aus der Mischung des Natriumsalzes und Fällungsmittels ausscheiden. SCHWARZ. — Man erhält in allen Fällen einen bleibenden Nd., wenn eine gewisse Phase zwischen Triphosphatlsg. und Metallsalz erreicht ist; dieser amorphe Nd. löst sich in einigen Fällen, wie beim Cu, Ni und Al, sowohl im überschüssigen Triphosphat, als auch in der angewandten Metallsalzlsg. — Zersetzt sich bei Ggw. von NH_3 auch beim Kochen nicht in Orthophosphat, sondern in Metaphosphat. STANGE.

Unterschiede zwischen Triphosphaten und einem gleich zusammengesetzten Gemische aus Pyro- und Metaphosphat nach STANGE:

Verbrauchte ccm bis zum Eintreten eines bleibenden Nd.:

Titerflüssigkeit 1 : 10	Triphosphat 1 g	Meta- und Pyrophosphat (1 : 1) 1 g
I. $Fe_2(SO_4)_3,(NH_4)_2SO_4,24H_2O$	47.5 ccm	44.5 ccm
II. $Pb(NO_3)_2$	23.3 ccm	21.0 ccm
III. $MnSO_4,4H_2O$	15.0 ccm	14.0 ccm
IV. $Cr_2(SO_4)_3,K_2SO_4,24H_2O$	a) 0.0 ccm b) 0.0 ccm	a) 1.8 ccm b) 1.9 ccm
V. $3CdSO_4,8H_2O$	19.5 ccm	17.1 ccm
VI. $BaCl_2,2H_2O$	[3.0 ccm]	[2.8 ccm]
(VII. $AgNO_3$)	[3 bis 4 Tropfen]	[3 bis 4 Tropfen]

c) *Tetraphosphate.* — Sesquiphosphorsaure Salze. FLEITMANN u. HENNEBERG. — $M_6P_4O_{13}$. — Das Natriumsalz entsteht beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. $Na_6P_6O_{18}$ mit 3 Mol. $Na_4P_2O_7$ oder 2 Mol. Na_3PO_4 nach: $Na_6P_6O_{18} + 3Na_4P_2O_7 = 3Na_6P_4O_{13}$ oder: $Na_6P_6O_{18} + 2Na_3PO_4 = 2Na_6P_4O_{13}$. FLEITMANN u. HENNEBERG. SCHWARZ. — Man zieht das gepulverte Salz mit h. W. aus und läßt kristallisieren. Bei längerem Erwärmen bildet sich leicht Orthophosphat, wobei die anfangs schwach alkalische Lsg. sauer wird. Ein saures Salz darzustellen gelang nicht. Durch Wechselzersetzung mit dem Natriumsalze erhält man die Salze anderer Metalle. Daß auf diese Weise ein Ag-Salz und Mg-Salz von dem Na-Salze entsprechender Zus. sich bilden, spricht für die Eigentümlichkeit der Tetraphosphorsäure, da Hexametaphosphorsäure, wenn sie in dem Salze enthalten wäre, mit Mg-Salzen keinen und mit Ag-Salzen einen im Überschusse des Fällungsmittels löslichen Nd. geben würde. — GERHARDT (*Compt. rend. des trav. chim.* **1849**, 12) hielt das mit 18 Mol. W. kristallisierende Natriumsalz für ein saures Salz der $H_4P_2O_7$; aber das Salz verliert schon beim Stehen über Schwefelsäure alles W.; dasselbe ist also nicht zum Teil der Säure zuzurechnen. KRAUT u. UELSMANN (*Ann.* **118**, (1861) 99; *J. B.* **1861**, 112). Bei der Darst. des Natriumsalzes scheiden sich neben den Blättchen in geringer Menge quadratische Kriställchen von Triphosphat aus. SCHWARZ.

d) *Dekaphosphate.* $M_{12}P_{10}O_{31}$. — Das Natriumsalz entsteht beim Zusammenschmelzen von 4 Mol. $Na_6P_6O_{18}$ und 3 Mol. $Na_4P_2O_7$ nach: $4Na_6P_6O_{18} + 3Na_4P_2O_7 = 3Na_{12}P_{10}O_{31}$. FLEITMANN u. HENNEBERG.

XII. *Nachweis, Bestimmung und Trennung der H_3PO_4 und der Orthophosphate.* a) *Nachweis.* α) *Durch blaugrüne Flammenfärbung.* — G. MERZ (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 487; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **31**, (1861) 105; *Chem. N.* **3**, (1861) 146; *Répert. chim. appl.* **3**, (1861) 184; *J. B.* **1860**, 609).

β) *Als PH_3.* 1. Durch Erhitzen mit Na oder Mg im geschlossenen Rohre. — R. BUNSEN (*Ann.* **138**, (1866) 257; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 351; *Phil. Mag.* [4] **32**, (1866) 81; *Arch. phys. nat.* [2] **27**, (1866) 25; *J. B.* **1866**, 783); SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 53 u. 55; *Z. Chem.* **1869**, 664; *N. Jahrb. Pharm.* **31**, (1869) 168; *J. Pharm.* [4] **11**, (1869) 507; *Chem. N.* **19**, (1869) 179; *J. B.* **1869**, 860). — 2. Durch Reduktion mit H in statu nascendi. — L. DUSART (*Compt. rend.* **43**, (1856) 1126; *Instit.* **1856**, 447; *C.-B.* **1857**, 107; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 379; *J. B.* **1856**, 724).

γ) *Durch Glühen auf der Kohle bei Ggw. von Co-Salzen.* — K. KRAUT (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 166; *Z. Chem.* **1866**, 62; *J. B.* **1865**, 697).

δ) *Mit Magnesiamischung.* — TESCHEMACHER u. SMITH (*Ann.* **1879**, 152; *J. B.* **1879**, 1038; *Ann.* **1880**, 142; *J. B.* **1880**, 1160); A. SMETHANN (*Ann.* **1880**, 165; *J. B.* **1880**, 1160); F. A. GOOCH (*Am. Chem. J.* **1**, (1880) 391; *J. B.* **1880**, 1160).

ε) *Mit Ammoniummolybdat.* — SVANBERG u. STRUVE (*J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 291; *Ann.* **68**, (1848) 301; *Pharm. C.-B.* **1848**, 756; *J. B.* **1847/48**, 945); STRUVE (*J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 288; *Ann.* **80**, (1851) 351; *J. B.* **1851**, 614); W. WICKE (*Ann.* **93**, (1855) 373; *Dingl.* **138**, (1855) 56; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 381; *J. B.* **1855**, 781); C. HABEL (*Viertelj. prakt. Chem.* **7**, (1857) 74; *C.-B.* **1858**, 100; *J. B.* **1857**, 576); W. KNOP (*C.-B.* **1857**, 691 u. 861; **1858**, 102; *J. B.* **1857**, 575); J. W. BILL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **26**, (1859) 109; *J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 191; *J. B.* **1858**, 593); STÄDELER (*Ann.* **109**, (1859) 313; *J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 248; *C.-B.* **1859**, 592; *Répert. chim. appl.* **1**, (1859) 332; *J. B.* **1859**, 664); R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 446; *Z. Chem.* **1865**, 473; *Chem. N.* **12**, (1865) 73; *J. B.* **1865**, 698); O. HEHNER (*Ann.* **1879**, 23; *J. B.* **1879**, 1038); HUNDESHAGEN (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 141; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 457; *C.-B.* **1889** I, 619); P. WELMANS (*Z. öffentl. Chem.* **6**, (1900) 127; *C.-B.* **1900** I, 1248); TH. GEUTHER (*Z. öffentl. Chem.* **6**, (1900) 328; *C.-B.* **1900** II, 879); C. REICHARD (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 833; *C.-B.* **1903** II, 806).

ζ) *Mit Ceroxydsalzen.* — DAMOUR u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Instit.* **1858**, 69; *J. B.* **1858**, 593).

η) *Mikrochemischer Nachweis.* — A. STRENG (*Jahrb. Miner.* **1885**, 21; *Ber.* **18**, (1885) 84; *J. B.* **1885**, 1880).

ϑ) *Nachweis neben Aluminium:* KOBELL (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 495; *J. B.* **1850**, 590); *Eisen:* A. HILGER (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 133; *Am. Chemist* **5**, (1874) 221; *J. B.* **1874**, 955); *Erdalkalien:* A. HILGER; *H_3PO_3:* H. HAGER (*Pharm. C.-H.* **11**, (1872) 489; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 461; *J. B.* **1872**, 900); *im Harn:* E. SPAETH (*Die chemische und mikroskopische Untersuchung des Harns, Leipzig bei Barth,* II. Aufl., **1903**). Vgl. auch noch MODIGLIANO (*L'Orosi* **12**, 1; *C.-B.* **1889** I, 393).

b) *Bestimmung.* α) *Gravimetrisch.* 1. *Durch Ammoniummolybdat.* — Beste Methode: Woy (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 441 u. 469; *C.-B.* **1897** II, 66 u. 219). — Von anderen Vorschriften vgl. besonders: Svanberg u. Struve (*J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 291; *J. B.* **1847/48**, 945); Sonnenschein (*Dissertatio de molybdaeni acido etc.; J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 339; *J. B.* **1851**, 349 u. 616); W. J. Craw (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **13**, (1852) 393; *Chem. Gaz.* **1852**, 216; *J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 505; *Pharm. C.-B.* **1852**, 669; *J. B.* **1852**, 716); Zenker (*J. prakt. Chem.* **58**, (1852) 257; *Ann.* **88**, (1853) 25; *Pharm. C.-B.* **1853**, 420; *J. B.* **1853**, 355); Th. Petersen (*Verhandl. geol. Reichsanst.* **1869**, 80; *J. B.* **1869**, 864); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 446; *Z. Chem.* **1865**, 473; *Chem. N.* **12**, (1865) 73; *J. B.* **1865**, 698); A. Lipowitz (*Pogg.* **109**, (1860) 135; *C.-B.* **1860**, 345; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 117; *J. B.* **1860**, 618); V. Eggertz (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 496; *Dingl.* **158**, (1860) 283; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 328; *J. B.* **1860**, 620); J. König (*Landw. Versuchsstat.* **10**, (1868) 401; *J. B.* **1868**, 849); P. Latschinoff (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 211; *Z. Chem.* **1869**, 60; *J. B.* **1868**, 848); Th. Petersen (*J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 79 u. 150; *J. B.* **1869**, 868); R. Fresenius, C. Neubauer u. E. Luck (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 133; *C.-B.* **1871**, 474; *J. B.* **1871**, 897); J. König (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 305; *J. B.* **1871**, 907; *Landw. Versuchsstat.* **26**, (1881) 360; *J. B.* **1881**, 1169); E. Richters (*Dingl.* **199**, (1871) 183; *Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 469; *J. B.* **1871**, 907); J. Parry (*Chem. N.* **25**, (1872) 229; *J. B.* **1872**, 899); E. Grandeau (*Monit. scient.* [3] **2**, (1872) 1018; *J. B.* **1872**, 899); O. Abesser, W. Jani u. M. Märcker (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 239; *J. B.* **1873**, 919); W. Heintz (*Z. anal. Chem.* **13**, (1874) 14; *J. B.* **1870**, 963; **1874**, 976); T. T. Morrell (*Am. Chemist* **5**, (1875) 235; *J. B.* **1875**, 930); E. H. Jenkins (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, (1876) 237; *J. B.* **1876**, 983; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **11**, (1876) 204; *J. B.* **1876**, 984); O. Korschelt (*Dingl.* **225**, (1877) 158; *J. B.* **1877**, 1043); R. Finkener (*Ber.* **11**, (1878) 1638; *Dingl.* **230**, (1878) 190; *J. B.* **1878**, 1048); B. Peitsch, W. Rohn u. P. Wagner (*Chem. N.* **43**, (1881) 7; *J. B.* **1881**, 1169); J. W. Mallet (*Am. Chem. J.* **3**, (1881) 232; *J. B.* **1881**, 1173); A. Atterberg (*Landw. Versuchsstat.* **26**, (1881) 423; *J. B.* **1881**, 1173); R. Fresenius (*Ber.* **15**, (1882) 331; *J. B.* **1882**, 1273); C. Stünkel, Th. Wetzki u. P. Wagner (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 353; *J. B.* **1882**, 1271); A. Bertrand (*Monit. scient.* [3] **13**, (1883) 1107; *J. B.* **1883**, 1542); E. Täuber (*Landw. Versuchsstat.* **28**, (1883) 333; *J. B.* **1883**, 1541); Meinecke (*Rep. anal. Chem.* **1885**, 153; *J. B.* **1885**, 1913; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) 108; *C.-B.* **1896** I, 667); C. Bennemann (*Dingl.* **258**, (1885) 180; *Chem. Ztg.* **1885**, 1385; *J. B.* **1885**, 1918); F. Bente (*Rep. anal. Chem.* **1886**, 617; *J. B.* **1886**, 1921; *Rep. anal. Chem.* **1887**, 533; *J. B.* **1887**, 2408); A. Stutzer (*Z. angew. Chem.* **1890**, 43; *C.-B.* **1890** I, 351); J. H. Vogel (*Z. angew. Chem.* **1891**, 357; *C.-B.* **1891** II, 224; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 794); Crispo (*Bull. Assoc. belge chim.* **5**, (1891) 201 u. 216; *Chem. Ztg.* **15**, (1891) Rep. 287; *C.-B.* **1892** I, 333); Otto Förster (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 109; *C.-B.* **1892** I, 334; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 132); W. H. Krug (*Chem. N.* **65**, (1892) 68, 78, 89 u. 98; *C.-B.* **1892** I, 544); Mauby (*J. Am. Chem. Soc.* **6**, (1892) 82; *C.-B.* **1892** II, 267); M. Rothbeg u. W. A. Auchinvole (*J. Am. Chem. Soc.* **6**, (1892) 243; *C.-B.* **1892** II, 424); B. Moreau (*J. Pharm. Chim.* [5] **26**, (1892) 157; *C.-B.* **1892** II, 549); Neubauer (*Z. anorg. Chem.* **2**, (1892) 45; *C.-B.* **1892** II, 629; *Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 60; *C.-B.* **1895** II, 908; *Landw. Versuchsstat.* **63**, (1905) 141; *C.-B.* **1906** Ia, 83); N. von Lorenz (*Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.* **1892**, 664; *C.-B.* **1892** II, 629); Babbitt (*J. Am. Chem. Soc.* **6**, (1892) 381; *C.-B.* **1892** II, 939; *J. Am. Chem. Soc.* **7**, (1893) 165; *C.-B.* **1893** I, 957); L. Schneider (*Österr. Z. Berg- Hüttenw.* **41**, (1893) 15; *C.-B.* **1893** I, 365); M. Märker (*Landw. Versuchsstat.* **41**, (1893) 329; *C.-B.* **1893** I, 501; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 511; *Landw. Versuchsst.* **42**, (1893) 100; *C.-B.* **1893** II, 146); Villiers u. Borg (*Compt. rend.* **116**, (1893) 989; *C.-B.* **1893** I, 1091; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 415); Ad. Carnot (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 645; *C.-B.* **1893** II, 734); Julius Tóth (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1244; *C.-B.* **1893** II, 734; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 831); James O. Handy (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 231; *C.-B.* **1894** I, 1012); S. W. Johnson (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 462; *C.-B.* **1894** II, 298); B. W. Kilgore (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 793; *C.-B.* **1895** I, 172; *J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 941; *C.-B.* **1896** I, 327); Rudolf de Roode (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 43; *C.-B.* **1895** I, 508); George F. Tenville (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 33; *C.-B.* **1895** I, 511); H. Pemberton jr. (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 178; *C.-B.* **1895** I, 811); J. Hanamann (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 553; *C.-B.* **1895** I, 1037); Thomas S. Gladding (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 23; *C.-B.* **1896** I, 573); Henri Lasne (*Bull. soc. chim.* [3] **17**, (1897) 823; *C.-B.* **1897** II, 874; *Compt. rend.* **127**, (1898) 62; *C.-B.* **1898** II, 505); Adolf Jolles u. Friedrich Neurath (*Monatsh.* **19**, (1898) 5; *C.-B.* **1898** II, 378); P. Neumann (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 303; *C.-B.* **1898** II, 379); Léo Vignon (*Compt. rend.* **127**, (1898) 191; *C.-B.* **1898** II, 505); F. A. Gooch u. Martha Austin (*Z. anorg. Chem.* **20**, (1899) 121; *C.-B.* **1899** I, 949); H. Pellet (*Ann. Chim. anal. appl.* **6**, (1901) 248; *C.-B.* **1901** II, 501); Fritz Rieger (*Z. physiol. Chem.* **34**, (1902) 109; *C.-B.* **1902** I, 67); Maurice Bernard (*Pharm. Ztg.* **47**, (1902) 73; *C.-B.* **1902** I, 499); E. Riegler (*Bull. de la société des sciences de Bucarest-Roumaine* **10**, (1902) 533; *C.-B.* **1902** I, 830); Gre-

gory Paul Baxter (Am. Chem. J. 28, (1902) 298; C.-B. 1902 II, 1343); Gregory Paul Baxter u. Roger Castle Griffin (Am. Chem. J. 34, (1905) 204; C.-B. 1905 II, 1513); J. Graftiau (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24, (1906) 315; C.-B. 1906 IIb, 1737); G. B. van Kampen (Chemisch Weekblad 3, (1906) 576; C.-B. 1906 IIb, 1357); H. Pellet (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 24, (1906) 525; C.-B. 1907 I, 505).

2. *Durch Magnesiamischung.* — Heintz (Pogg. 72, (1847) 113; Ber. Berl. Akad. 1847, 225; J. prakt. Chem. 42, (1847) 139; J. B. 1847/1848, 979); R. Weber (Pogg. 73, (1848) 137; J. prakt. Chem. 42, (1847) 206; Pharm. C.-B. 1848, 12; Ber. Berl. Akad. 1848, 239; Instit. 1848, 106; J. B. 1847/1848, 947); H. Rose (Pogg. 76, (1849) 218; Ber. Berl. Akad. 1849, 42; J. prakt. Chem. 49, (1850) 168; Ann. 72, (1849) 331; Pharm. C.-B. 1849, 298; J. Pharm. [3] 16, (1849) 72; Instit. 1849, 229; Chem. Gaz. 1849, 177 u. 199; Am. J. sci. (Sill.) [2] 8, (1849) 181; J. B. 1849, 565); Th. Way u. G. H. Ogston (Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England 8, (1849) part 1, 9, (1849) part 1; J. B. 1849, 571 u. 600); P. Kremers (Pogg. 84, (1851) 77; J. B. 1851, 618); W. Mayer (Ann. 101, (1857) 129; J. B. 1857, 583); W. Kubel (Z. anal. Chem. 8, (1869) 125; Z. Chem. 1870, 90; J. B. 1869, 860); Fresenius (Ann. 152, (1869) 111; J. B. 1869, 860); Ed. Kissel (Z. anal. Chem. 8, (1869) 164; Z. Chem. 1870, 89; Chem. N. 20, (1869) 168; J. B. 1869, 861); Th. R. Ogilvie (Chem. N. 21, (1870) 205; J. B. 1870, 962; Instit. 1874, 352; J. B. 1874, 975; Chem. N. 31, (1875) 274; 32, (1875) 5, 12 u. 70; J. B. 1875, 928); W. Heintz (Z. anal. Chem. 9, (1870) 16; J. B. 1870, 963); W. C. Williams (J. Chem. Soc. [2] 8, (1870) 383; Chem. N. 21, (1870) 170; Z. Chem. 1870, 382; J. B. 1870, 965); A. E. Davies (Chem. N. 23, (1871) 220; C.-B. 1871, 360; J. B. 1871, 906); R. Warington (Chem. N. 23, (1871) 205; J. B. 1871, 903); E. W. Parnell (Chem. N. 23, (1871) 145; Bull. soc. chim. [2] 16, (1871) 90; C.-B. 1871, 361; J. B. 1871, 909; Chem. N. 32, (1875) 222; J. B. 1875, 929); A. H. Allen Chem. N. 24, (1871) 119; J. B. 1871, 910); C. Schumann (J. prakt. Chem. [2] 6, (1872) 416; Z. anal. Chem. 11, (1872), 382; J. B. 1872, 896); G. Ville (Compt. rend. 75, (1872) 344; Dingl. 205, (1872) 546; Z. anal. Chem. 11, (1872) 437; J. B. 1872, 899); L. Brunner (Z. anal. Chem. 11, (1872) 30; J. B. 1872, 899); O. Abesser, W. Jani u. M. Märcker (Z. anal. Chem. 12, (1873) 239; J. B. 1873, 919); Fr. Mohr (Z. anal. Chem. 12, (1873), 36); W. Gibbs (Chem. N. 28, (1873) 51; J. B. 1873, 933); E. Mc. Ivor (Chem. N. 28, (1873) 69; J. B. 1873, 934); F. Stolba (Ber. Böhm. Ges. 1876; J. B. 1876, 985); J. Hughes (Chem. N. 31, (1875) 209; J. B. 1875, 929); Alex. Classen (Ber. 14, 1881) 2771; Dingl. 242, (1881) 440; J. B. 1881, 1151); A. König (Chem. Ztg. 1881, 62; J. B. 1881, 1168); B. Peitzsch, W. Rohn u. P. Wagner (Chem. N. 43, (1881) 7; J. B. 1881, 1169); A. Grupe u. B. Tollens (Ber. 14, (1881), 1042; J. B. 1881, 1172); T. G. Glading (Chem. N. 46, (1882) 203; J. B. 1882, 1273; Chem. N. 47, (1883) 71 u. 117; J. B. 1883, 1542); D. Lindo (Chem. N. 48, (1883) 217; J. B. 1883, 1542); R. Ulbricht (Z. anal. Chem. 22, (1883) 231; J. B. 1883, 1543); F. Bente (Rep. anal. Chem. 1886, 617; J. B. 1886, 1921); L. Briant (Chem. N. 53, (1886) 99; J. B. 1886, 1930); Henri Lasne (Bull. soc. chim. [3] 2, (1889) 313; C.-B. 1889 II, 809; Compt. rend. 127, (1898) 62; C.-B. 1898 II, 505); Burney (Chem. N. 65, (1892) 229; C.-B. 1892 I, 1002); Neubauer (Z. anorg. Chem. 2, (1892) 45; C.-B. 1892 II, 629; Z. anorg. Chem. 4, (1893) 251; C.-B. 1893 II, 494; J. Am. Chem. Soc. 16, (1894) 289; C.-B. 1894 II, 111; Z. anorg. Chem. 22, (1899) 162; C.-B. 1899 II, 974); N. von Lorenz (Z. anal. Chem. 32, (1893) 64; C.-B. 1893 I, 319; Ber. 26, (1893) Ref. 335); Ad. Carnot (Bull. soc. chim. [3] 9, (1893) 645; C.-B. 1893 II, 734); B. B. Ross (J. Am. Chem. Soc. 16, (1894) 304; C.-B. 1894 II, 111); S. W. Johnson (J. Am. Chem. Soc. 16, (1894) 462; C.-B. 1894 II, 298); F. Glaser (Z. angew. Chem. 1894, 543; C.-B. 1894 II, 714); P. Schottländer (Z. anorg. Chem. 7, (1894) 343; C.-B. 1894 II, 1019); B. W. Kilgore (J. Am. Chem. Soc. 16, (1894) 793; C.-B. 1895 I, 172); Vincent Edwards (Chem. N. 71, (1895) 69; C.-B. 1895 I, 623); C. Meineke (Chem. Ztg. 20, (1896) 108; C.-B. 1896 I, 667); Berthelot u. G. André (Compt. rend. 123, (1896) 773; 124, (1897) 261; C.-B. 1897 I, 76 u. 560); Henryk Wdowiszewski (St. u. Eisen 1897, 814; C.-B. 1897 II, 1038); Federico Martinotti (Staz. sperim. agrar. ital. 31, (1898) 160; C.-B. 1898 II, 132); M. Schmoeger (Z. anal. Chem. 37, (1898) 308; C.-B. 1898 II, 379); Léo Vignon (Compt. rend. 127, (1898) 191; C.-B. 1898 II, 505); Hugo Mastbaum (Z. anal. Chem. 37, (1898) 581; C.-B. 1898 II, 903); Deroide (Ann. Chim. anal. appl. 4, (1899) 83; C.-B. 1899 I, 903); F. A. Gooch u. Martha Austin (Z. anorg. Chem. 22, (1899) 163; C.-B. 1899 II, 974); H. Pellet (Ann. Chim. anal. appl. 6, (1901) 163 u. 211; C.-B. 1901 I, 1389; 1901 II, 233); Schaller (Z. angew. Chem. 14, (1901) 800; C.-B. 1901 II, 673); K. K. Järvinen (Z. anal. Chem. 44, (1905) 333; C.-B. 1905 II, 514); Gauner Jörgensen (Z. anal. Chem. 45, (1906) 273; C.-B. 1906 IIa, 359); B. Schmitz (Z. anal. Chem. 45, (1906) 512; C.-B. 1906 IIa, 911).

3. *Durch Uranylacetat.* — Leconte (Pharm. J. 13, 80; J. B. 1853, 642); W. Knop u. R. Arendt (C.-B. 1856, 737, 769 u. 803; 1857, 177; J. prakt. Chem. 69, (1856) 401 u. 415; 70, (1857) 385; J. B. 1856, 728); F. Pisani (Compt. rend. 52, (1861) 72; Répert. Chim. appl. 3, (1861) 639; Z. Chem. 1861, 123; C.-B. 1861, 221; Chem. N. 3, (1861) 211;

J. B. **1861**, 824); E. Kissel (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 164; *Z. Chem.* **1870**, 89; *Chem. N.* **20**, (1869) 168; *J. B.* **1869**, 861).

4. *Durch Ferriacetat.* — Raewsky (*Compt. rend.* **24**, (1847) 681; *Instit.* **1848**, 125; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 365; *Pharm. C.-B.* **1847**, 751; *Repert.* [2] **48**, 51; *J. B.* **1847/48**, 945; *Compt. rend.* **26**, (1848) 205; *Instit.* **1848**, 125; *Pharm. C.-B.* **1848**, 285; *J. B.* **1847/48**, 946); Schwarzenberg (*Ann.* **45**, (1843) 133; *J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 247; *J. Pharm.* [3] **13**, 311; *J. B.* **1847/48**, 349); Mulder (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 282; *Repert.* [2] **48**, (1848) 36; *J. B.* **1847/48**, 946); Marguerite (*Compt. rend.* **22**, (1846) 857; *Ann.* **60**, (1846) 369; *J. B.* **1847/48**, 946); Wackenroder (*Arch. Pharm.* [2] **53**, 1; *J. B.* **1847/48**, 979); Kobell (*J. prakt. Chem.* **36**, (1845) 301); H. Rose (*Pogg.* **76**, (1849) 218; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 168; *J. B.* **1849**, 566); A. Müller (*J. prakt. Chem.* **47**, (1849) 341; *J. B.* **1849**, 571); Th. Way u. G. H. Ogston (*Journ. of the Royal Agricult. Society of England* **8**, part 1; **9**, part 1; *J. B.* **1849**, 571); A. B. Northcote u. A. H. Church (*Chem. Soc. Quart. J.* **6**, (1853) 53; *Pharm. C.-B.* **1853**, 391; *J. B.* **1853**, 672); Fr. Mohr (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 250; *C.-B.* **1864**, 527; *J. B.* **1863**, 669); G. Vorbringer (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 457; *J. B.* **1870**, 962); C. Arnold u. K. Wedemeyer (*Z. angew. Chem.* **1892**, 603; *C.-B.* **1892** II, 938).

5. *Durch Wismutnitrat.* — O. Chancel (*Compt. rend.* **50**, (1860) 416; **51**, (1860) 882; *Instit.* **1860**, 91; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 115; **3**, (1861) 56; *J. Pharm.* [3] **37**, (1860) 261; *C.-B.* **1860**, 272; **1861**, 220; *Z. Chem.* **1860**, 465; **1861**, 85; *Chem. N.* **3**, (1860) 3; *J. B.* **1860**, 623); H. Mc. Curdy, Brush u. Johnson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **31**, (1861) 281; *J. B.* **1861**, 823); K. Kraut, Holzberger (*Arch. Pharm.* [2] **116**, (1863) 37; *J. B.* **1863**, 669); Birnbaum u. Chojnaki (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 203); R. Fresenius, C. Neubauer u. E. Luck (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 135; *C.-B.* **1871**, 474; *J. B.* **1871**, 897); A. Adriaansz (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 473; *J. B.* **1871**, 907); E. Dransard (*Am. Chemist* **5**, 401; *J. B.* **1859**, 666; **1875**, 929).

6. *Als Baryumphosphat.* — Mulder (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 282; *Repert.* [2] **48**, 36; *J. B.* **1847/48**, 947); s. dagegen Wackenroder (*Arch. Pharm.* [2] **42**, (1849) 17; *Pharm. C.-B.* **1849**, 237; *J. B.* **1849**, 572); Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **56**, (1847) 265; *Ann.* **68**, (1848) 254; *Pharm. C.-B.* **1849**, 171; *J. B.* **1847/48**, 339); Wackenroder u. Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **46**, 265 u. 283; *J. B.* **1847/48**, 947).

7. *Durch Zinn.* — A. Reynoso (*Compt. rend.* **33**, (1851) 385; *Instit.* **1851**, 323; *Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1851) 320; *J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 261; *Ann.* **80**, (1851) 354; *J. B.* **1851**, 613; *Arch. Pharm.* [2] **70**, 1851) 184); C. A. Joy (*Ann.* **82**, (1851) 366; *J. B.* **1851**, 614); Bennett (*Chem. Gaz.* **1853**, 17; *J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 247; *Pharm. C.-B.* **1853**, 160; *J. B.* **1853**, 642).

8. *Durch Hg.* — H. Rose (*Pogg.* **76**, (1849) 218; *Ber. Berl. Akad.* **1849**, 42; *J. prakt. Chem.* **49**, (1849) 168; *Ann.* **72**, (1849) 331; *Pharm. C.-B.* **1849**, 298; *J. Pharm.* [3] **16**, (1849) 72; *J. B.* **1849**, 565); C. E. Munroe (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, (1871) 329; *Chem. N.* **24**, (1871) 18, 31 u. 167; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, (1871) 90; *Ber.* **4**, (1871) 280; *Ann.* **159**, (1871) 276; *J. B.* **1871**, 906).

9. *Durch MgO.* — Schulze (*J. prakt. Chem.* **63**, (1854) 440).

10. *Als Aluminiumphosphat.* — Al. Müller (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 55; *J. B.* **1861**, 822); C. Glaser (*Z. anal. Chem.* **31**, (1892) 383; *C.-B.* **1892** II, 758).

11. *Mit Ceroxydsalzen.* — Damour u. H. Sainte-Claire Deville (*Instit.* **1858**, 69; *J. B.* **1858**, 593); G. Chancel (*Compt. rend.* **49**, (1859) 997; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 222; *C.-B.* **1860**, 160; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 87; *J. B.* **1859**, 666).

12. *Durch PbO.* — G. Jones (*Chem. N.* **12**, (1865) 13; *Z. Chem.* **1865**, 639; *C.-B.* **1866**, 111; *J. B.* **1865**, 698).

13. *Durch Reduktion mit SiO_2 im CO-Strome.* — Th. Schloesing (*Compt. rend.* **59**, (1864) 384; *Instit.* **1864**, 265; *Bull. soc. chim.* [2] **2**, (1864) 350; *J. Pharm.* [3] **46**, (1864) 354; *Chem. N.* **10**, (1864) 265; *C-B.* **1865**, 330; *J. B.* **1864**, 692).

β) *Titrimetrisch.* 1. *Durch Uranylsalze.* — Werther (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 321; *Ber. Berl. Akad.* Mai **1848**; *Pharm. C.-B.* **1848**, 433; *Ann.* **68**, (1848) 312; *Instit.* **1848**, 393; *J. Pharm.* [3] **14**, (1848) 57; *Phil. Mag.* [3] **33**, (1848) 244 u. 246; *J. B.* **1847/48**, 319; **1853**, 642); Leconte (*Compt. rend.* **29**, (1849) 55; *Instit.* **1849**, 226; *J. Chim. méd.* [3] **5**, (1849) 619; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 380; *Pharm. C.-B.* **1849**, 650; *Pharm. J.* **13**, (1853) 80; *J. B.* **1849**, 572; **1853**, 642); W. Knop u. R. Arendt (*C.-B.* **1856**, 737, 769 u. 803; **1857**, 177; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 401 u. 415; **70**, (1857) 375; *J. B.* **1856**, 728); Pincus (*J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 104; *C.-B.* **1859**, 246; *Chem. Gaz.* **1859**, 229; *Répert. Chim. appl.* **1**, (1859) 300; *J. B.* **1859**, 667); Fr. Sutton (*Chem. N.* **1**, (1860) 97 u. 122; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 165); C. Boedeker (*Ann.* **117**, (1861) 195; *C.-B.* **1861**, 397; *J. B.* **1861**, 823); H. Schwarz (*Dingl.* **169**, (1863) 284; *Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 378 u. 392; *Chem. N.* **8**, (1863) 207; *J. B.* **1863**, 685); Fr. Mohr (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 253; *J. B.* **1863**, 685); G. Hoyermann (*Arch. Pharm.* [2] **119**, (1864) 139; *Z. Chem.* **1864**, 541; *J. B.* **1864**, 691); C. F. Burnard (*Chem.*

N. 17, (1868) 99; *Bull. soc. chim.* [2] **9**, (1868) 310); P. Grässert (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 355; *J. B.* **1870**, 963); K. Birnbaum u. Chojnacki (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 203; *Z. Chem.* **1870**, 476; *Chem. N.* **22**, (1870) 227; *J. B.* **1870**, 963); W. Jani (*C.-B.* **1871**, 329; *J. B.* **1871**, 908); H. Rheineck (*Dingl.* **200**, (1871) 383; *Z. Chem.* **1871**, 474; *J. B.* **1871**, 941); C. Schumann (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 416; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 382; *J. B.* **1872**, 896); G. Ville (*Compt. rend.* **75**, (1872) 344; *Dingl.* **205**, (1872) 546; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 437; *J. B.* **1872**, 898); A. Kitchin (*Chem. N.* **27**, (1873) 199; *J. B.* **1873**, 921); C. Mohr (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 216; *Chem. N.* **45**, (1882) 248; *J. B.* **1882**, 1273); K. Broockmann (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 90; *J. B.* **1883**, 1543); Guérin (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 157; *J. B.* **1883**, 1648); L. Eymormet (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 157; *J. B.* **1883**, 1648); A. Ordynsky (*J. russ. phys. Ges.* **1**, (1885) 179; *Ber.* **18**, (1885) 391; *J. B.* **1885**, 1913); H. Joulie (*Chem. N.* **52**, (1885) 85; *J. B.* **1885**, 1914); J. M. H. Munro (*Chem. N.* **52**, (1885) 86; *J. B.* **1885**, 1915); Ch. Malot (*Monit. scient.* [4] **1**, (1887) 478; *J. B.* **1887**, 2406; *C.-B.* **1888**, 232; *J. B.* **1888**, 2537); J. A. Müller (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 1000; *C.-B.* **1902** I, 223).

2. *Durch $AgNO_3$.* — Chancel (*Compt. rend.* **49**, (1859) 997); Perrot (*Compt. rend.* **93**, (1881) 495); Kratschmer u. Sztankovánszky (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 523); A. F. Hollemann (*Rec. trav. chim. Pays Bas* **12**, (1893) 1; *C.-B.* **1893** II, 147; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 728).

3. *Durch Alaun.* — Fleischer (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 19; **6**, (1867) 28).

4. *Durch Pb-Salze.* — E. Moride u. A. Robierre (*Chem. Gaz.* **1849**, 280; *J. B.* **1849**, 572); Ch. Wavelet (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **21**, (1893) 173; *C.-B.* **1893** II, 145).

5. *Durch Ammoniummolybdat.* — Vgl. besonders: B. Peitsch, W. Rohn u. P. Wagner (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880), 444; *J. B.* **1880**, 1161); H. Pemberton (*Chem. N.* **46**, (1882) 4; *J. B.* **1882**, 1271); G. C. Caldwell (*Chem. N.* **48**, (1883) 61; *J. B.* **1883**, 1542); T. L. Phipson (*Chem. N.* **56**, (1887) 251; *J. B.* **1887**, 2406); A. Isbert u. J. Stutzer (*Z. anal. Chem.* **26**, (1887), 583; *J. B.* **1887**, 583); J. Hanamann (*Z. Landw. Vers.-Wes. Öst.* **5**, (1900) 53; *C.-B.* **1900** I, 488); H. Pellet (*Ann. chim. anal. appl.* **5**, (1900) 244; *C.-B.* **1900** II, 444); H. C. Sherman u. Henry St. John Hyde (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 652; *C.-B.* **1900** II, 1035); C. B. Williams (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 8; *C.-B.* **1901** I, 854); Anton Seyda (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 759; *C.-B.* **1901** II, 868).

6. *Andere Verfahren.* — Vgl. besonders: J. Macagno (*Gazz. chim. ital.* **4**, (1874) 567; *J. B.* **1874**, 973); W. W. Stoddart (*Am. Chemist* **6**, (1875) 20; *J. B.* **1875**, 930); R. Mayl u. F. Hinteregger (*Z. anal. Chem.* **15**, (1876) 417; *J. B.* **1876**, 983); A. Belohoubek (*Ber. Böhm. Ges.* **1876**, Heft 4; *J. B.* **1876**, 984); F. Mohr (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877), 326; *J. B.* **1877**, 1043); G. Brügelmann (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877), 16; *Dingl.* **224**, (1877) 558; *J. B.* **1877**, 1045); O. Schlickum (*Arch. Pharm.* [3] **15**, (1879) 325; *J. B.* **1879**, 1037; W. Johnson u. E. H. Jenkins (*Chem. N.* **40**, (1879) 29; *J. B.* **1879**, 1037); E. Perrot (*Compt. rend.* **93**, (1881) 495; *J. B.* **1881**, 1173); F. Kraus (*Z. physiol. Chem.* **5**, (1881) 422; *J. B.* **1881**, 1229); Kratschmer u. Sztankovánszky (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 523; *J. B.* **1882**, 1272); J. Bongartz (*Arch. Pharm.* [3] **22**, (1884) 846; *J. B.* **1884**, 1575); J. Clark (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, (1888) 311; *J. B.* **1888**, 2535); G. Linossier (*Bull soc. chim.* [2] **50**, (1888) 353; *J. B.* **1888**, 2536); C. Schindler (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 142; *J. B.* **1888**, 2536); A. Grete (*Ber.* **21**, (1888) 2762; *J. B.* **1888**, 2536); J. T. White (*Chem. N.* **57**, (1888) 165; *J. B.* **1888**, 2535); Matteo Spica (*Staz. sperim. agrar. ital.* **22**, (1892) 8; *C.-B.* **1892** I, 679; *Gazz. chim. ital.* **22**, (1892) 117; *C.-B.* **1892** I, 765); C. Glücksmann (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **31**, (1893) 67; *C.-B.* **1893** I, 663); Henry Pemberton jr. (*J. Am. Chem. Soc.* **15**, (1893) 382; *C.-B.* **1894** I, 105; *Pharm. Trans.* **1894**; *C.-B.* **1894** I, 927); Franz Hundeshagen (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 445; *C.-B.* **1894** I, 876); Wm. C. Day u. A. P. Bryant (*Pharm. Trans.* **1894**; *C.-B.* **1894** I, 927); A. F. Holleman (*Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 185; *C.-B*, **1894** I, 1012); R. Huguet (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, (1894) 492; *C.-B.* **1894** II, 167); P. A. Boorsma (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **6**, (1894) 205; *C.-B.* **1894** II, 447); Julius Langer (*Pharm. Post* **27**, (1894) 369; *C.-B.* **1894** II, 600); B. W. Kilgore (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, (1894) 765; *C.-B.* **1894** II, 1018; *J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 941; *C.-B.* **1896** I, 327; *J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 950; *C.-B.* **1896** I, 459; *J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 703; *C.-B.* **1897** II, 909); R. Segalle (*Z. anal. Chem.* **34**, (1895) 33; *C.-B.* **1895** I, 362); W. A. Noyes u. J. S. Royse (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 129; *C.-B.* **1895** I, 662); Lindemann u. Motteu (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 523; *C.-B.* **1895** II, 62); M. de Molinari (*Bull. Assoc. belge chim.* **9**, (1896) 213; *Z. Ver. Rübenzuck.-Ind.* **1896**, 25; *C.-B.* **1896** I, 574); Christensen (*Nordisk. Farmac. Tijdskrift* **1896**, Nr. 5 u. 6, 77; *Pharm. Ztg.* **41**, (1896) 32; *C.-B.* **1896** II, 61; *Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 81; *C.-B.* **1897** I, 1174); Charlotte Fairbanks (*Am. J. sci. (Sill.)* [4] **2**, (1896) 181; *C.-B.* **1896** II, 878); A. Hebebrand (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 217; *C.-B.* **1898** I, 1308); J. Cavalier (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1330; *C.-B.* **1901** II, 146); O J. Hlavnička (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 655; *C.-B.* **1905** I, 1618); W. B. Hirt u. F. W. Steel (*Proceedings of the Soc. of Chem. Ind. of Victoria.* März bis April durch *Chem. N.* **92**, (1905) 113; *C.-B.* **1905** II, 1464); Ludwig

Schucht (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 1708; *C.-B.* **1906** IIb, 1582); R. C. Cowley (*Pharm. J.* [4] **23**, (1906) 540; *C.-B.* **1907** I, 303).

c) *Spezielle Bestimmungsmethoden.* α) *In Düngemitteln, Superphosphaten, Knochen usw.* 1. *Allgemeines.* — S. besonders: Marguerite (*Compt. rend.* **22**, (1846) 857; *Ann.* **60**, (1846) 369; *J. B.* **1847/48**, 946); E. Noride u. A. Robierre (*Chem. Gaz.* **1849**, 280; *J. B.* **1849**, 572); J. D. Smith (*Chem. Gaz.* **1855**, 201; *J. B.* **1855**, 786); E. W. Davy (*Phil. Mag.* [4] **4**, (1852) 19; *Chem. N.* **1**, (1860) 181; *J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 380; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 164; *J. B.* **1860**, 623); Liebig u. Völcker (*Journ. of the agric. soc.* **1864**); R. Warrington (*Chem. N.* **10**, (1864) 1; **12**, (1865) 209; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 361; *J. B.* **1864**, 693; **1865**, 699; *Chem. N.* **23**, (1871) 205; *J. B.* **1871**, 903); G. Jones (*Chem. N.* **12**, (1865) 13; *Z. Chem.* **1865**, 639; *C.-B.* **1866**, 111; *J. B.* **1865**, 698); Ilienkoff (*Ann.* **138**, (1866) 119; *Z. Chem.* **1866**, 317; *C.-B.* **1866**, 331; *Dingl.* **180**, (1866) 317; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, (1866) 510; *J. Pharm.* [4] **3**, (1866) 475; *J. B.* **1866**, 878); Norrington (*Mechanic's Magazine,* August **1867**, 127; *Dingl.* **186**, (1867) 237; *J. B.* **1866**, 910); Piccard (*Schweizer pol. Z.* **11**, (1867) 156; *Z. Chem.* **1867**, 187; *J. B.* **1867**, 909); C. F. Burnard (*Chem. N.* **17**, (1868) 99; *Bull. soc. chim.* [2] **9**, (1868) 310; *J. B.* **1868**, 858); H. Reineck (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 51; *J. B.* **1868**, 858); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 304; *J. B.* **1868**, 858); J. A. Chesshire (*Chem. N.* **19**, (1869) 111 u. 229; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 524 u. 526; *J. B.* **1869**, 866 u. 868); J. Ilughes (*Chem. N.* **19**, (1869) 266; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 524; *J. B.* **1869**, 866; *Chem. N.* **60**, (1889) 61; *C.-B.* **1889** II, 611); F. Sutton (*Chem. N.* **20**, (1869) 77; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 525; *J. B.* **1869**, 867); A. Sibson (*Chem. N.* **20**, (1869) 123; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 525; *J. B.* **1869**, 867); R. Fresenius, C. Neubauer u. E. Luck (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 133; *C.-B.* **1871**, 474; *J. B.* **1871**, 897); A. E. Davies (*Chem. N.* **23**, (1871) 220; *C.-B.* **1871**, 360; *J. B.* **1871**, 906); G. Ville (*Compt. rend.* **75**, (1872) 344; *Dingl.* **205**, (1872) 546; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 437; *J. B.* **1872**, 898); Joulie (*Monit. scient.* [3] **2**, (1872) 212 u. 531; *J. B.* **1872**, 899); J. Emerson Reynolds (*Chem. N.* **26**, (1872) 291; *J. B.* **1872**, 1001); C. Gilbert (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 1; *J. B.* **1873**, 921); M. Märcker, G. L. Ulex u. R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 10; *J. B.* **1873**, 921); A. Rümpler (*Z. anal. Chem.* **12**, (1873) 151; *J. B.* **1873**, 923); J. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [5] **2**, (1874) 142; *J. B.* **1874**, 974); C. Schumann (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 301; *J. B.* **1875**, 935); R. C. Woodcock (*Chem. N.* **34**, (1876) 221; *J. B.* **1876**, 984); H. Albert u. L. Siegfried (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 182; *J. B.* **1877**, 1044; *Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 220; *J. B.* **1879**, 1038); Smetham (*Chem. N.* **38**, (1878) 99; *J. B.* **1878**, 1057); A. Pavec (*Z. anal. Chem.* **18**, (1879) 360; *J. B.* **1879**, 1038); E. F. Teschemacher u. J. Denham Smith (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 499; *J. B.* **1880**, 1161); Carl Mohr (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 150; *J. B.* **1880**, 1158; *Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 487; *J. B.* **1884**, 487; *Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 251; *J. B.* **1888**, 2527); S. W. Johnson u. E. H. Jenkins (*Z. anal. Chem.* **19**, (1880) 246; *J. B.* **1880**, 1159); E. Wein, Rösch u. J. Lehmann (*Monit. scient.* [3] **10**, (1880) 108; *J. B.* **1880**, 1164); A. Thomas (*Chem. Ztg.* **1880**, 800; *J. B.* **1880**, 1230); P. Wagner (*Düngerfabrikation,* S. 179; *J. B.* **1880**, 1230; *Chem. Ztg.* **1886**, 1, 19 u. 37; **18**, (1894) 1153, 1933 u. 1934; **19**, (1895) 1419; *J. B.* **1886**, 1921; *C.-B.* **1894** II, 494; **1895** I, 235; **1895** II, 662; *Landw. Versuchsstat.* **49**, (1897) 227 u. 231; *C.-B.* **1897** II, 1037; *Chem. Ztg.* **21**, (1897) 905; *C.-B.* **1898** I, 220); S. Drewsen (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 54; *J. B.* **1881**, 1168); Versammlung d. Interessenten zu Halle (*Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 286; *J. B.* **1882**, 1327); A. Mollenda (*Z. anal. Chem.* **22**, (1883) 155; *Chem. N.* **47**, (1883) 231; *J. B.* **1883**, 1544); R. B. Warder (*Chem. N.* **49**, (1884) 25; *J. B.* **1884**, 1576); G. L. Spencer (*C.-B.* **1884**, 445; *Rep. anal. Chem.* **1884**, 109; *J. B.* **1884**, 1577); E. Aubin (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1591; *J. B.* **1884**, 1577; *Compt. rend.* **100**, (1885) 1595; *Ber.* **18**, (1885) 513; *J. B.* **1885**, 1917); A. Emmerling (*Chem. Ztg.* **1885**, 1465; *Rep. anal. Chem.* **1885**, 393; *J. B.* **1885**, 1914; *Landw. Versuchsstat.* **32**, (1886) 429; *J. B.* **1886**, 1922); J. Ruffle (*Chem. N.* **51**, (1885) 63; *J. B.* **1885**, 1916); J. S. Wells (*J. Chem. Soc.* **47**, (1885) 185; *J. B.* **1885**, 1916); C. Glaser (*Z. anal. Chem.* **24**, (1885) 175; *J. B.* **1885**, 1917); G. Sartori (*Ann. chimica* [4] **3**, 334; *J. B.* **1886**, 1921); A. Stutzer (*Rep. anal. Chem.* **1886**, 426; *J. B.* **1886**, 1922); G. Loges (*Rep. anal. Chem.* **1887**, 85; *J. B.* **1887**, 2405; *Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 252; *J. B.* **1888**, 2537); A. Beyer (*Rep. anal. Chem.* **1887**, 327; *J. B.* **1887**, 2408); J. H. Vogel (*Rep. anal. Chem.* **1887**, 469; *J. B.* **1887**, 2408; *C.-B.* **1888**, 346; *J. B.* **1888**, 2537); G. Kennepohl (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 250; *J. B.* **1888**, 2537); H. Tzschucke u. E. Thilo (*C.-B.* **1888**, 864; *Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 251; *J. B.* **1888**, 2537); S. Firby (*Chem. N.* **58**, (1888) 172; *J. B.* **1888**, 2537); A. Buchen (*Chem. N.* **58**, (1888) 195; *J. B.* **1888**, 2537); C. Brunnemann (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 249; *J. B.* **1888**, 2537); A. Stutzer u. F. Seyfert (*C.-B.* **1888**, 764 u. 1629; *J. B.* **1888**, 2538); Carl Müller (*Landw. Versuchsstat.* **35**, (1888) 438; *C.-B.* **1889** I, 35); M. Fleischer (*Landw. Versuchsstat.* **35**, (1888) 442; *C.-B.* **1889** I, 35; *Landw. Versuchsstat.* **38**, (1891) 327; *C.-B.* **1891** I, 631); G. Arth (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 324; *C.-B.* **1889** II, 810; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 775); *Neue Vereinbarungen mit den Versuchs-*

stationen und Handelschemikern zwecks gemeinsamer Methoden (*Z. angew. Chem.* **1890**, 701; *C.-B.* **1891** I, 161); *Beschlüsse der Versammlung der Chemiker an deutschen Düngerfabriken und der Handelschemiker zur Beratung einer Verbesserung und Erweiterung der in Halle 1881 festgestellten einheitlichen Untersuchungsmethoden* (*Z. angew. Chem.* **1889**, 690; **1890**, 62; *C.-B.* **1890** I, 349); Jones (*Z. angew. Chem.* **1891**, 3; *C.-B.* **1891** I, 280); Martinotti (*Staz. sperim. agrar. ital.* **19**, (1891) 614; *C.-B.* **1891** I, 732; *Staz. sperim. agrar. ital.* **30**, (1898) 663; *C.-B.* **1898** I, 475); Shepherd (*Chem. N.* **63**, (1891) 251; *C.-B.* **1891** II, 86; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 805); D. Crispo (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 301; *C.-B.* **1891** II, 220; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 840); Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche (*Landw. Versuchsstat.* **39**, (1891) 383; *C.-B.* **1891** II, 724); Julius Wagner (*Pflügers. Arch.* **50**, (1891) 375; *C.-B.* **1892** I, 77); Karl Heyer (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 1489; *C.-B.* **1892** I, 243); Alberti u. Hempel (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 1623; *C.-B.* **1892** I, 246); G. Mancuso-Lima (*Staz. sperim. agrar. ital.* **21**, (1892) 225; *C.-B.* **1892** I, 333); Vincent Edwards (*Chem. N.* **59**, (1889) 158; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 513; *C.-B.* **1889** I, 648; *Chem. N.* **64**, (1891) 274; *C.-B.* **1892** I, 334); Domenico Martelli (*Staz. sperim. agrar. ital.* **21**, (1891) 453; *C.-B.* **1892** I, 456); F. B. Dancy (*Chem. N.* **65**, (1892) 162 u. 170; *C.-B.* **1892** I, 724 u. 828); Otto Förster (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1596; *C.-B.* **1892** II, 938; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) 131 u. 391; *C.-B.* **1896** I, 827; **1896** II, 203; *Chem. Ztg.* **21**, (1897) 440; *C.-B.* **1897** II, 65; *Chem. Ztg.* **25**, (1901) 421; *C.-B.* **1901** I, 1343); W. Hess (*Z. angew. Chem.* **1893**, 74; *C.-B.* **1893** I, 583); Fausto Sestini (*Staz. sperim. agrar. ital.* **26**, (1894) 57; *C.-B.* **1894** I, 748); L. Gebeck (*Z. angew. Chem.* **1894**, 193; *C.-B.* **1894** I, 926); O. Böttcher (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 565; *C.-B.* **1894** I, 1102; *Chem. Ztg.* **21**, (1897) 168, 783 u. 993; *C.-B.* **1897** I, 666; **1897** II, 983; **1898** I, 220; *Chem. Ztg.* **22**, (1898) 201; *C.-B.* **1898** I, 863; *Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1293; *C.-B.* **1906** Ia, 282); G. Glaser (*Chem. Ztg.* **1894**, 1533; *C.-B.* **1894** II, 814); Fr. Scheiding (*Z. angew. Chem.* **1895**, 78; *C.-B.* **1895** I, 622); C. Reinhardt (*St. u. Eisen* **15**, (1895) 415; *C.-B.* **1895** I, 1158); Giovanni Sani (*Staz. sperim. agrar. ital.* **28**, (1895) 275; *C.-B.* **1895** II, 414); W. Kelman u. K. Meissels (*Z. anal. Chem.* **33**, (1895) 764; *Chem. N.* **72**, (1895) 28; *C.-B.* **1895** II, 504); G. Appiani (*Staz. sperim. agrar. ital.* **28**, (1895) 14; *C.-B.* **1896** I, 512); G. Paturel (*Ann. agronom.* **21**, (1895) 325; *Bied. C.-B. Agrik.-Chem.* **25**, (1896) 5; *C.-B.* **1896** I, 668); M. Gerlach u. M. Passon (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 87; *C.-B.* **1896** I, 724); F. P. Veitch (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 389; *C.-B.* **1896** I, 1081); M. Passon (*Z. angew. Chem* **1896**, 286 u. 677; **1897**, 82 u. 746; **1898**, 489; **1899**, 3; **14**, (1901) 1134; *Chem. Ztg.* **27**, (1903) 33; *C.-B.* **1896** II, 62; **1897** I, 77 u. 561; **1898** I, 140; **1898** II, 62; **1899** I, 376; **1901** II, 1276; **1903** I, 420); A. P. Bryant (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 491; *C.-B.* **1896** II, 204); H. Dubbers (*Z. angew. Chem.* **1896**, 468; *C.-B.* **1896** II, 596); H. Lasne (*Ann. chim. anal. appl.* **1896**, 207; *Chem. Ztg.* Rep. **20**, (1896) 203; *C.-B.* **1896** II, 597; *Ann. chim. anal. appl.* **4**, (1899) 325; *C.-B* **1899** II, 973); Th. Pfeiffer (*Landw. Versuchsstat.* **47**, (1896) 357; *C.-B.* **1896** II, 685); M. Zecchini (*Staz. sperim. agrar. ital.* **29**, (1896) 161; *C.-B.* **1896** II, 63; *Staz. sperim. agrar. ital.* **31**, (1898) 165; *C.-B.* **1898** II, 132); M. Schmoeger (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 497; *C.-B.* **1896** II, 319; *Landw. Versuchsstat.* **48**, (1897) 413; *C.-B.* **1897** I, 1001); W. F. Keating Stock (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 107; *C.-B.* **1897** I, 771); H. W. Wiley (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 19; *C.-B.* **1897** I, 943); J. H. Coste (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 195; *C.-B.* **1897** I, 1175); Woy (*Z. f. öffentl. Chem.* **3**, (1897) 321; *C.-B.* **1897** II, 807); B. Sjollema (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 999; *C.-B.* **1898** I, 141; *Chem. Ztg.* **25**, (1902) 311; *C.-B.* **1902** I, 1064; *J. f. Landw.* **50**, (1902) 367; *C.-B.* **1903** I, 359); A. Hebebrand (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 217; *C.-B.* **1898** I, 1308); L. Vignon (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1522; *C.-B.* **1898** II, 132; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 860; *C.-B.* **1898** II, 1281); F. Poquillon (*Monit. scient.* [4] **12** I, (1898) 408; *C.-B.* **1898** II, 312); von Grueber (*Chem. Ind.* **21**, (1898) 250; *C.-B.* **1898** II, 397); Sigismund Littmann (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 691; *C.-B.* **1898** II, 677); Maercker (*Landw. Versuchsstat.* **51**, (1898) 17; *C.-B.* **1898** II, 872); J. Freundlich (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 974; *C.-B.* **1899** I, 62); W. Hoffmeister (*Landw. Versuchsstat.* **50**, (1897) 363; *C.-B.* **1899** I, 1165; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) 305; *C.-B.* **1896** I, 1442); L. Schucht (*Chem. Ind.* **22**, (1899) 152; *C.-B.* **1899** I, 1165; *Z. angew. Chem.* **1900**, 765; **19**, (1906) 183; *C.-B.* **1906** Ia, 870); C. Aschman (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 435; *C.-B.* **1899** II, 142); Armand Dezsö Herzfelder (*Landw. Versuchsstat.* **52**, (1899) 291; *C.-B.* **1899** II, 727); F. W. Dafert (*Z. landw. Vers.-Wes. Öst.* **2**, (1899) 467; *C.-B.* **1899** II, 727); Adolfo Casali (*Staz. sperim. agrar. ital.* **32**, (1899) 486; *C.-B.* **1900** I, 62); Albert Neumann (*Arch. Anat. Phys. Physiol. Abt.* **1900**, 159; *C.-B.* **1900** I, 571); J. Plot (*Österr. Chem. Ztg.* **3**, (1900) 127; *C.-B.* **1900** I, 996); Klippert (*Chem. Ztg.* **24**, (1900) 265; *C.-B.* **1900** I, 997); N. von Lorenz (*Z. landw. Vers.-Wes. Öst.* **3**, (1900) 684; *C.-B.* **1900** II, 1213; *Landw. Versuchsstat.* **55**, (1901) 183; *C.-B.* **1901** I, 644); A. N. Papež (*Z. landw. Vers.-Wes. Öst.* **3**, (1900) 695; *C.-B.* **1900** II, 1213); L. Ledoux (*Bull. de l'Assoc. belge des Chimist.* **15**, (1901) 125; *C.-B.* **1901** I, 1341); Eugen Gully (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 419; *C.-B.* **1901** I, 1342); Ladislaus v. Széll (*Landw. Versuchsstat.* **55**, (1901) 325; *C.-B.* **1901** II, 374); E. Riegler (*Bull. soc. scienc. Boucarest-Roumaine* **10**, 527; *C.-B.* **1902** I, 830; *Z. anal. Chem.* **41**, (1902)

675; *C.-B.* **1903** I, 249); MARTHA AUSTIN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1902) 156; *C.-B.* **1902** II, 713); A. L. EMERY (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 895; *C.-B.* **1902** II, 1076); H. NEUBAUER (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 1133; *C.-B.* **1902** II, 1432); D. MOLINARY (*Ann. chim. anal. appl.* **7**, (1902) 405; *C.-B.* **1903** I, 56); G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] **16**, (1902) 469; *C.-B.* **1903** I, 193); MATS WEIBULL (*Landw. Versuchsstat.* **58**, (1903) 263; *C.-B.* **1903** II, 67); FR. SCHULZE (*Z. landw. Vers.-Wes. Öst.* **7**, (1904) 742; *C.-B.* **1904** II, 1480); GERHARDT (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 178; *C.-B.* **1905** I, 957); F. WESTHAUSSER (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 187; *C.-B.* **1905** I, 1434); J. OSTERSETZER (*Chem. N.* **91**, (1905) 215; *C.-B.* **1905** I, 1736); OTTO SEIB (*Z. anal. Chem.* **44**, (1905) 397; *C.-B.* **1905** II, 512); F. MACH (*Landw. Versuchsstat.* **63**, (1905) 81; *C.-B.* **1906** Ia, 85; *Landw. Versuchsstat.* **66**, (1907) 1; *C.-B.* **1907** I, 1458); GEORG BERJU (*J. f. Landw.* **54**, (1906) 31; *C.-B.* **1906** Ia, 1049); K. ROHM (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 542; *C.-B.* **1906** IIa, 163); GEORG SCHLIEBS (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 584; *C.-B.* **1906** IIa, 359); G. S. TRAPS (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 823; *C.-B.* **1906** IIa, 703); H. PELLET (*Ann. chim. anal. appl.* **11**, (1906) 331; *C.-B.* **1906** IIb, 1284); JOS. VAN DORMAEL (*Bull. soc. chim. de Belgique* **21**, (1907) 103; *C.-B.* **1907** I, 1456).

2. *Bei Gegenwart von Ammoniumcitrat.* — S. besonders: R. WARINGTON (*Chem. N.* **10**, (1864) 1; *J. B.* **1864**, 693); BRASSIER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 335; *Z. Chem.* **1866**, 347; *C.-B.* **1866**, 703; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 207; *J. B.* **1866**, 787); M. JOULIN (*Chem. N.* **27**, (1873) 228, 309 u. 314; *J. B.* **1873**, 921); CH. MÈNE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1419; *J. B.* **1873**, 922); H. JOULIE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 631 u. 1288; *J. B.* **1873**, 1049); A. KÖNIG (*C.-B.* **1880**, 825; *J. B.* **1880**, 1158; *Chem. Ztg.* **1881**, 62; *J. B.* **1881**, 1168); A. GRUPE u. B. TOLLENS (*Ber.* **13**, (1880) 1267; *J. B.* **1880**, 1163); A. STUTZER (*Chem. Ztg.* **1881**, 581; *J. B.* **1881**, 1168); A. HERRFELD u. G. FEUERLEIN (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 191; *J. B.* **1881**, 1171); A. GRUPE, A. v. OLLECH u. B. TOLLENS (*Landw. Versuchsstat.* **27**, (1882) 341; *J. B.* **1882**, 1275); FR. J. LLOYD (*Chem. Soc. J.* **41**, (1882) 306; *J. B.* **1882**, 1276); C. MOHR (*Z. anal. Chem.* **23**, (1884) 487; *J. B.* **1884**, 1576); H. H. B. SHEPHERD (*Analyst.* **1885**, 161; *J. B.* **1885**, 1914); O. REITMAYR (*Z. angew. Chem.* **1889**, 702; **1890**, 19; *C.-B.* **1890** I, 293; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 357; *Z. angew. Chem.* **1890**, 196; *C.-B.* **1890** I, 877; *Chem. Rdsch.* **1897**, 42 u. 104; *C.-B.* **1897** I, 487 u. 882); GIBSON (*Chem. N.* **65**, (1892) 209; *C.-B.* **1892** I, 1002); N. v. LORENZ (*Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.* **1892**, 664; *C.-B.* **1892** II, 629; *Chem. Ztg.* **27**, (1903) 495; *C.-B.* **1903** II, 146); A. JOLLES (*Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.* **1892**, 683; *C.-B.* **1892** II, 630); M. MÄRCKER (*Landw. Versuchsstat.* **41**, (1893) 329; *C.-B.* **1893** I, 501; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 511); L. DE KONINGH (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **7**, (1895) 138; *C.-B.* **1895** II, 62); E. G. RUNYAN u. H. W. WILEY (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 513; *C.-B.* **1895** II, 321; *St. u. Eisen* **15**, (1895) 1059; *C.-B.* **1896** I, 67); F. MACH u. M. PASSON (*Z. angew. Chem.* **1896**, 129; *C.-B.* **1896** I, 868); OTTO FOERSTER (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 391; *C.-B.* **1896** II, 203; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) 1020; *C.-B.* **1897** I, 261); E. BRAUN (*Chem. Rdsch.* **1896**, 24; *C.-B.* **1897** I, 261); ARMAND DEZSÖ HERCZFELDER (*Z. angew. Chem.* **1897**, 73; *C.-B.* **1897** I, 561); M. SCHMOEGER (*Chem. Rdsch.* **1897**, 103; *C.-B.* **1897** I, 882); A. KELLER (*Chem. Ztg.* **21**, (1897) 323; *C.-B.* **1897** I, 1173); A. HERSFELD (*Z. Ver. Rübenzuck.-Ind.* **1900**, 77; *C.-B.* **1900** I, 625); TH. METHNER (*Z. angew. Chem.* **14**, (1901) 134; *C.-B.* **1901** I, 537); KARL ZULSOWSKI u. FRANZ CEDIVODA (*Ber.* **36**, (1903) 164; *C.-B.* **1903** I, 477); MAX PASSON (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 52; *C.-B.* **1903** I, 535); CHARLES ARRAGON (*Revue gén. de Chim. pure et appl.* **6**, (1903); *C.-B.* **1903** I, 542); WILH. NAUMANN (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 120; *C.-B.* **1903** I, 667); RUDOLF WOY (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 279; *C.-B.* **1903** I, 994); C. B. WILLIAMS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 491; *C.-B.* **1903** II, 143); W. F. SUTHERST (*Analyst* **28**, (1903) 66; *C.-B.* **1903** II, 394); G. H. A. CLOWES (*Am. J. Pharm.* **75**, (1903) 325; *C.-B.* **1903** II, 524); H. H. COUSINS u. H. S. HAMMOND (*Analyst* **28**, (1903) 238; *C.-B.* **1903** II, 741); K. SORGE (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 393; *C.-B.* **1904** I, 1294); O. BÖTTCHER (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 988; *C.-B.* **1904** II, 729); V. SCHENSE (*Landw. Versuchsstat.* **62**, (1905) 3; *C.-B.* **1905** II, 74; *Landw. Versuchsstat.* **64**, (1906) 87; *C.-B.* **1906** Ib, 1573); E. GUERRY u. E. TOUSSAINT (*Bull. de la Soc. Chim. de Belgique* **20**, (1906) 167; *C.-B.* **1906** IIa, 1085).

3. *Apparate zur Digestion der Phosphate mit Ammoniumcitrat.* — Vgl. besonders: O. GÜSSEFELD (*Z. angew. Chem.* **1891**, 43; *C.-B.* **1891** I, 371); EDUARD VOORHESS u. LOUIS A. VOORHESS (*J. Am. Chem. Soc.* **7**, (1893) 121; *C.-B.* **1893** I, 915); TH. OMEIS (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1144; *C.-B.* **1895** II, 274); KARL MÜLLER (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 2040; *C.-B.* **1896** I, 63).

4. *Tabelle zur Berechnung der H_3PO_4 bei Anwendung von 0.5 g Sbst.:* FL. SCHEIDING (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1145; *C.-B.* **1892** II, 538).

β) *In Kohlen.* — Vgl. besonders: FRANK L. CROBAUGH (*J. Analyt. and Appl. Chem.* **7**, (1893) 223; *C.-B.* **1893** II, 147); LYCHENHEIM (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **53**, (1894) 272; *C.-B.* **1894** II, 535).

γ) *In Nahrungsmitteln.* — TH. DIEZ (*N. Jahrb. Pharm.* **39**, (1873) 3; *J. B.* **1873**, 976); L. MEYER (*Chem. Ztg.* **4**, (1880) 474 u. 554; *J. B.* **1880**, 1162); C. GILBERT (*Chem. Ztg.* **4**,

(1880) 582; *J. B.* **1880**, 1162); J. WEST-KNIGHTS (*Analyst* **1880**, 195; *J. B.* **1880**, 1162); L. HARVEY (*Analyst* **1880**, 197; *J.-B.* **1880**, 1163); C. GEISSLER (*C.-B.* **1880**, 824; *J. B.* **1880**, 1227); C. AMTHOR (*Rep. anal. Chem.* **1884**, 87; *J. B.* **1884**, 1663); W. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 67; *C.-B.* **1889** I, 164); D. F. RAVIZZA (*Staz. sperim. agrar. ital.* **21**, (1891) 449; *C.-B.* **1892** I, 411); MORGENSTERN u. PAWLINOW (*J. russ. phys. Ges.* **1892**, 341; *Chem. Ztg.* **16**, (1893) Rep. 228; *C.-B.* **1893** I, 503); EDUARD LÁSZLÓ (*Chem. Ztg.* **1894**, 1771; *C.-B.* **1895** I, 234); R. WIRTH (*Chem. Ztg.* **19**, (1895) 1786; *C.-B.* **1895** II, 946); F. GLASER u. K. MÜHLE (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 723; *C.-B.* **1896** II, 802); WILHELM THÖRNER u. R. USTER (*Forschungsbericht über Lebensm. u. ihre Bez. zur Hyg.* **4**, (1897) 55; *C.-B.* **1897** I, 825); A. SARTORI (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 263; *C.-B.* **1901** I, 972); A. G. WOODMAN u. L. L. CAYVAN (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 96; *C.-B.* **1901** I, 1015; TITO BURNAZZI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **37**, (1904) 489; *C.-B.* **1904** II, 847); A. FUNARO u. A. RASTELLI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **39**, (1906) 35; *C.-B.* **1906** IIa, 900).

δ) *Im Harn.* — E. SPAETH (*Chem. u. mkr. Untersuchung des Harnes, Leipzig,* **1903**). Vgl. noch besonders: D. BREED (*Ann.* **78**, (1851) 150; *Pharm. C.-B.* **1851**, 489; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **13**, (1851) 224; *Chem. Gaz.* **1851**, 356; *J. Pharm.* [3] **20**, (1851) 156; *J. B.* **1851**, 618); R. DUNCKLENBERG (*Ann.* **93**, (1885) 88; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 233; *Pharm. C.-B.* **1855**, 157; *J. B.* **1855**, 783); DRAGENDORFF (*Arch. Pharm.* [3] **18**, (1881) 138; *J. B.* **1881**, 1230); GUERIN (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 157; *J. B.* **1883**, 1648); L. EYMORMET (*Rep. anal. Chem.* **1883**, 157; *J. B.* **1883**, 1648); CHAPPELLE (*J. Pharm. Chim.* [5] **31**, (1890) 344; *C.-B.* **1890** I, 813); GUILLAUME-GENTIL (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **28**, (1890)327; *C.-B.* **1890** II, 893); ERNST FREUND (*C.-B. Med. Wiss.* **1892**, 689; *C.-B.* **1892** II, 807); VIDOR LIEBLEIN (*Z. physiol. Chem.* **20**, (1894) 52; *C.-B.* **1894** II, 931); OEFELE (*Pharm. C.-H.* **46**, (1905) 831; *C.-B.* **1905** II, 1835).

ε) *In Aschen.* — H. ROSE (*Pogg.* **70**, (1847) 449; **76**, (1849) 324; **80**, (1850) 94; *Pharm. C.-B.* **1847**, 305; **1849**, 393 u. 401; **1850**, 534; *J. prakt. Chem.* **48**, (1849) 38; **50**, (1850) 434; *Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 15; *Ber. Berl. Akad.*, Mai **1850**, 165; *Instit.* **1850**, 316; *J. B.* **1847/48**, 977; **1849**, 594; **1850**, 606); WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] **53**, (1848) 1; *J. B.* **1847/48**, 979); HEINTZ (*Pogg.* **72**, (1847) 113; *Ber. Berl. Akad.* **1847**, 225; *J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 139; *J. B.* **1847/48**, 979); TH. WAY u. G. H. OGSTON (*Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England* 8, (1849) part 1; **9**, (1849) part 1; *J. B.* **1849**, 571 u. 600); F. VERDEIL (*Ann.* **69**, (1849) 89; *Pharm. C.-B.* **1849**, 198; *J. B.* **1849**, 598); FR. KELLER (*Ann.* **70**, (1849) 91; *Pharm. C.-B.* **1849**, 581; *J. B.* **1849**, 598); A. REYNOSO (*Compt. rend.* **33**, (1851) 385; *Instit.* **1851**; 323; *Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 320; *J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 261; *Ann.* **80**, (1851) 354; *Arch. Pharm.* [2] **70**, (1851) 184; *J. B.* **1851**, 613); C. A. JOY (*Ann.* **82**, (1852) 366; *J. B.* **1851**, 614); W. BAER (*Arch. Pharm.* [2] **66**, (1851) 285; *Pharm. C.-B.* **1851**, 826; *J. B.* **1851**, 710); WILDENSTEIN (*J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 100; *Pharm. C.-B.* **1852**, 123; *J. B.* **1851**, 711); ZEDELER (*Ann.* **78**, (1851) 348; *Pharm. C.-B.* **1851**, 716; *J. B.* **1851**, 711); C. T. MERZ (*Ann.* **79**, (1851) 108; *Pharm. C.-B.* **1852**, 112; *J. B.* **1851**, 711); WITTING (*Pharm. C.-B.* **1851**, 404; *J. B.* **1851**, 712); SCHULZ-FLEETH (*Pogg.* **84**, (1851) 80; *Pharm. C.-B.* **1851**, 868; *J. B.* **1851**, 713); KEKULÉ (*Liebigs chem. Briefe*, **3.** Aufl., 1. Abdr. 592; *J. B.* **1851**, 715); J. LEHMANN (*Liebigs chem. Briefe*, **3.** Aufl., 1. Abdr. 611; *J. B.* **1851**, 717); HORSFORD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **11**, (1851) 249; *J. B.* **1851**, 717); W. MAYER (*Ann.* **101**, (1857) 129; *J. B.* **1857**, 583); R. ARENDT u. W. KNOP (*Pharm. C.-B.* **1857**, 199; *J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 63; *J. B.* **1857**, 584); H. BONNET (*Compt. rend.* **45**, (1857) 7; *Instit.* **1857**, 231; *J. Pharm.* [3] **32**, (1857) 98; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 306; *C.-B.* **1857**, 606; *J. B.* **1857**, 586); E. W. DAVY (*Phil. Mag.* [4] **19**, (1860) 181; *Chem. N.* **1**, (1860) 181; *J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 380; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 164; *J. B.* **1860**, 622); AL. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 55; *J. B.* **1861**, 822); J. KÖNIG (*Landw. Versuchsstat.* **10**, (1868) 401; *J. B.* **1868**, 849); P. DE GASPARIN (*Compt. rend.* **68**, (1869) 1176; *Instit.* **1869**, 163; *J. Pharm.* [4] **10**, (1869) 270; *Ber.* **2**, (1869) 282; *Z. Chem.* **1869**, 443; *Dingl.* **193**, (1869) 230; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 416; *N. Jahrb. Pharm.* **34**, (1870) 295; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, (1870) 49; *J. B.* **1869**, 865); F. SESTINI (*Ber.* **8**, (1875) 905; *J. B.* **1875**, 934); A. H. CHESTER (*Am. Chemist* **6**, (1876) 281; *Chem. N.* **33**, (1876) 255; *J. B.* **1876**, 982); LOUIS CAMPREDON (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1000; *C.-B.* **1897** I, 262).

ζ) *Im Magensafte.* — HANS LEO (*C.-B. Med. Wiss.* **27**, (1889) 481; *C.-B.* **1889** II, 268).

η) *Im Boden.* — A. REYNOSO (*Compt. rend.* **33**, (1851) 385; *Instit.* **1851**, 323; *Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 320; *J. prakt. Chem.* **54**, (1851) 261; *Ann.* **80**, (1851) 354; *J. B.* **1851**, 613); E. T. BENNETT (*Chem. Gaz.* **1853**, 17; *J. prakt. Chem.* **58**, (1853) 247; *Pharm. C.-B.* **1853**, 160; *J. B.* **1853**, 642); W. REISSIG (*Ann.* **98**, (1856) 339; *Chem. Gaz.* **1856**, 297; *J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 269; *C.-B.* **1856**, 591; *Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, (1856) 190; *J. B.* **1856**, 726); EVAN PUGH (*Miscellaneous chemical analyses (Inaugural-Dissertation), Göttingen* **1856**, 38; *J. B.* **1856**, 728); F. SCHULZE (*Ann.* **109**, (1859) 171; *J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 201; *C.-B.* **1859**, 425; *J. B.* **1859**, 667); AL. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 55; *J. B.*

1861, 822); R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **6**, (1868) 403; *J. B.* **1867**, 835); A. LATSCHINOFF (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 211; *Z. Chem.* **1869**, 60; *J. B.* **1868**, 848); TH. PETERSEN (*J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 79 u. 150; *J. B.* **1869**, 868); TH. S. GLADING (*Chem. N.* **46**, (1882) 18 u. 31; *Am. Chem. J.* **4**, (1882) 123; *J. B.* **1882**, 1275); MILLOT (*Bull. soc. chim.* [2] **40**, (1883) 101; *J. B.* **1883**, 1546); G. LECHARTIER (*Compt. rend.* **98**, (1884) 817; *J. B.* **1884**, 1578); GASPARIN (*Compt. rend.* **98**, (1884) 963; *J. B.* **1884**, 1579); V. DIRCKS u. F. WERENSKIOLD (*Landw. Versuchsstat.* **34**, (1887) 425; *J. B.* **1887**, 2408); SEBELIEN (*Landw. Versuchsstat.* **38**, (1891) 342; *C.-B.* **1891** I, 632); C. L. WIKLUND (*Biedermanns C.-B.* **21**, (1892) 7; *C.-B.* **1892** I, 568); ADOLPHE CARNOT (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 343; *C.-B.* **1893** II, 147); C. B. WILLIAMS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, (1895) 925; *C.-B.* **1896** I, 328).

ϑ) *In Mineralien.* — ULLGREN (*Oefversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl.* **1850** III, 61; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 33; *Ann.* **80**, (1851) 352; *Pharm. C.-B.* **1851**, 801; *J. Pharm.* [3] **20**, (1851) 304; *J.-B.* **1851**, 616); F. SCHULZE (*Ann.* **109**, (1859) 171; *J. prakt. Chem.* **77**, (1859) 201; *C.-B.* **1859**, 425; *Répert. Chim. appl.* **1**, (1859) 313; *Répert. Chim. pure* **1**, (1859) 556; *J.-B.* **1859**, 667); AL. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 55; *J. B.* **1861**, 822); FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 403; *J. B.* **1867**, 835); P. LATSCHINOFF (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 211; *Z. Chem.* **1869**, 60; *J. B.* **1868**, 848); TH. PETERSEN (*J. prakt. Chem.* **106**, (1869) 79 u. 150; *J. B.* **1869**, 868); A. A. HAYES (*Chem. N.* **31**, (1875) 166; *J. B.* **1875**, 934); E. A. GRETE (*Landw. Versuchsstat.* **28**, (1883) 467; *J. B.* **1883**, 1544); FRIEDBURG (*Am. Chem. J.* **12**, (1890) Nr. 5; *Chem. N.* **62**, (1890) 32; *C.-B.* **1890** II, 471); HANNS FHR. VON JÜPTNER (*Österr. Z. Berg.-Hüttenw.* **41**, (1893) 616; *C.-B.* **1894** I, 226).

ι) *Im Wasser.* — A. COMMAILLE (*J. Pharm.* **7**, (1868) 321; *J. B.* **1868**, 844); A. DUPRÉ (*Ann.* **1880**, 216; *J. B.* **1880**, 1139); J. WEST-KNIGHTS (*Ann.* **1880**, 195; *J. B.* **1880**, 1162; *Z. anal. Chem.* **21**, (1882) 572; *J. B.* **1882**, 1261); L. HARVEY (*Ann.* **1880**, 197; *J. B.* **1880**, 1163); CHARLES LEPIERRE (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1213; *C.-B.* **1897** I, 126; *Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 800; *C.-B.* **1901** II, 867); AD. JOLLES (*Arch. Hyg.* **34**, (1899) 22; *C.-B.* **1899** I, 375); RUDOLF WOY (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 291; *C.-B.* **1901** I, 1017).

κ) *Kolorimetrische Bestimmung.* — RUD. NAMIAS (*St. u. Eisen* **10**, (1890) 1060; *C.-B.* **1891** I, 163.

d) *Spezielle Trennungsmethoden.* 1. *Von den Alkalien.* — Vgl. besonders: R. WAGNER (*J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 414; *J. B.* **1849**, 573); G. CHANCEL (*Compt. rend.* **49**, (1859) 997; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 222; *C.-B.* **1860**, 160; *Répert. Chim. appl.* **2**, (1860) 87; *J. B.* **1859**, 666); M. JOULIN (*Chem. N.* **27**, (1873) 228, 309 u. 314; *J. B.* **1873**, 921); CH. MÈNE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1419; *J. B.* **1873**, 922); H. JOULIE (*Compt. rend.* **76**, (1873) 1288 u. 1488; *J. B.* **1873**, 922).

2. *Von Äpfelsäure.* — C. T. BARFOED (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 403; *J. B.* **1868**, 886).

3. *Von Aluminium.* — Vgl. besonders: FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 258; *J. B.* **1847/48**, 948); NESBITT (*Chem. Soc. Quart. J.* **1**, (1849) 44; *Pharm. C.-B.* **1848**, 717; *J. B.* **1847/48**, 949); H. ROSE (*Pogg.* **78**, (1849) 217; *Ber. Berl. Akad.* **1849**, 220; *J. prakt. Chem.* **48**, (1849) 252; *Pharm. C.-B.* **1849**, 793; *Instit.* **1849**, 389; *J. B.* **1849**, 569); W. MAYER (*Ann.* **101**, (1857) 164; *J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 61; *C.-B.* **1857**, 747; *J. B.* **1857**, 576); A. GIRARD (*Compt. rend.* **54**, (1862) 468; *Répert. Chim. appl.* **4**, (1862) 169; *Bull. soc. chim.* **1862**, 20; *Répert. Chim. appl.* 4, (1862) 173; *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 27; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 366; *Z. Chem.* **1862**, 345; *C.-B.* **1862**, 639 u. 896; *Chem. N.* **5**, (1862) 281; *J. B.* **1862**, 567); ROB. WARRINGTON JUN. (*Chem. Soc. Quart. J.* [2] **1**, (1863) 304; *Chem. N.* **8**, (1863) 19; *C.-B.* **1864**, 19; *Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 147; *Ann. Chim. Phys.* [4] **1**, (1864) 477; *J. B.* **1863**, 668; *Chem. N.* **10**, (1864) 1; *J. B.* **1864**, 693); TH. SCHLOESING (*Compt. rend.* **59**, (1864) 384; *Instit.* **1861**, 265; *Bull. soc. chim.* [2] **2**, (1864) 350; *J. Pharm.* [3] **46**, (1864) 354; *Chem. N.* **10**, (1864) 265; *C.-B.* **1865**, 330; *J. B.* **1864**, 692); R. PIBRAM (*Pharm. Viertelj.* **15**, (1865) 184; *J. B.* **1865**, 698); F. KNAPP (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 151; *Z. Chem.* **1866**, 62; *C.-B.* **1866**, 270; *J. B.* **1865**, 698); BRASSIER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 355; *Z. Chem.* **1866**, 347; *C.-B.* **1866**, 703; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 207; *J. B.* **1866**, 787); C. U. SHEPHARD (*Am. Chemist* **5**, (1874) 13; *J. B.* **1874**, 973); F. JEAN (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1305; *J. B.* **1874**, 973); S. W. JOHNSON (*Am. Chemist* **6**, (1875) 105; *J. B.* **1875**, 931); W. FLIGHT (*Chem. Soc. Quart. J.* [2] **13**, (1875) 592; *Ber.* **8**, (1875) 764; *Dingl.* **217**, (1875) 159; *J. B.* **1875**, 931); H. PELLET (*Chem. N.* **35**, (1877) 268; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 106; *J. B.* **1877**, 1043); P. DEROME (*Compt. rend.* **89**, (1879) 952; *J. B.* **1879**, 1039); O. REITMAIR (*Z. angew. Chem.* **1889**, 357; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 513; *C.-B.* **1899** II, 302); TH. M. CHATARD (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 106; *J. B.* **1891** I, 551); VON GRUBER (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 206; *C.-B.* **1891** I, 810; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 588).

4. *Von Chrom.* — Vgl. besonders: TH. M. CHATARD (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 106; *C.-B.* **1891** I, 551).

5. *Von Eisen.* — Vgl. besonders: R. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 258 u. 263; *J. B.* **1847/48**, 948 u. 949); KOBELL (*J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 301; *J. B.* **1849**, 566); ULLGREN (*Oefversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl.* **1850** III, 61; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 33; *Ann.* **80**, (1851) 352; *Pharm. C.-B.* **1841**, 801; *J. Pharm.* [3] **20**, (1851) 304; *J. B.* **1851**, 616); W. MAYER (*Ann.* **101**, (1857) 164; *J. prakt. Chem.* **71**, (1857) 61; *C.-B.* **1857**, 747; *J. B.* **1857**, 576); STÄDELER (*Ann.* **109**; (1859) 306; *J. B.* **1859**, 665); AL. MÜLLER (*J. prakt. Chem.* **82**, (1852) 55; *J. B.* **1861**, 822); A. GIRARD (*Compt. rend.* **54**, (1862) 468; *Bull. soc. chim.* **4**, (1862) 20; *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 27; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 366; *Z. Chem.* **1862**, 345; *C.-B.* **1862**, 639 u. 896; *J. B.* **1862**, 567); R. WARRINGTON JUN. (*Chem. Soc. Quart. J.* [2] **1**, (1863) 304; *Chem. N.* **8**, (1863) 19; *C.-B.* **1864**, 19; *Z. anal. Chem.* **3**, (1874) 147; *J. B.* **1863**, 668; *Chem. N.* **10**, (1864) 1; *J. B.* **1864**, 693); F. KNAPP (*Z. anal. Chem.* **4**, (1865) 151; *Z. Chem.* **1866**, 62; *C.-B.* **1866**, 270; *J. B.* **1865**, 698); R. PIBRAM (*Pharm. Viertelj.* **15**, (1865) 184; *J. B.* **1865**, 698); BRASSIER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 355; *Z. Chem.* **1866**, 347; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 207; *C.-B.* **1866**, 703; *J. B.* **1866**, 787); C. U. SHEPHARD (*Am. Chemist* **5**, (1874) 13; *J. B.* **1874**, 973); F. JEAN (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1035; *J. B.* **1874**, 973); S. W. JOHNSON (*Am. Chemist* **6**, (1875) 105; *J. B.* **1875**, 931); W. FLIGHT (*Chem. Soc. Quart. J.* [2] **13**, (1875) 592; *Ber.* **8**, (1875) 764; *Dingl.* **217**, (1875) 159; *J. B.* **1875**, 931); H. PELLET (*Chem. N.* **35**, (1877) 268; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, (1877) 106; *J. B.* **1877**, 1043); P. DEROME (*Compt. rend.* **89**, (1879) 952; *J. B.* **1879**, 1039); O. REITMAIR (*Z. angew. Chem.* **1889**, 357; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 513; *C.-B.* **1889** II, 302); TH. M. CHATARD (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 106; *C.-B.* **1891** I, 551); VON GRUBER (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 206; *C.-B.* **1891** I, 810; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 588).

6. *Von den Erdalkalien.* — Vgl. besonders: R. FRESENIUS (*J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 258 u. 263; *J. B.* **1847/48**, 948 u. 949); J. WEEREN (*Pogg.* **95**, (1855) 401; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 8; *Pharm. C.-B.* **1855**, 650; *Chem. Gaz.* **1855**, 348; *J. B.* **1855**, 782); BRASSIER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 355; *Z. Chem.* **1866**, 347; *C.-B.* **1866**, 703; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 207; *J. B.* **1866**, 787); F. JEAN (*Compt. rend.* **78**, (1874) 1305; *J. B.* **1874**, 973); C. U. SHEPHARD (*Am. Chemist* **5**, (1874) 13; *J. B.* **1874**, 973); O. REITMAIR (*Z. angew. Chem.* **1889**, 357; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 513; *C.-B.* **1889** II, 302); TH. M. CHATARD (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 106; *C.-B.* **1891** I, 551).

7. *Von Fluorwasserstoffsäure.* — STOKLASA (*Listy Chemiké* **13**, (1889) 32; *C.-B.* **1889** II, 57).

8. *Von Magnesium.* — Vgl. besonders: R. WAGNER (*J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 414; *J. B.* **1849**, 573); J. WEEREN (*Pogg.* **95**, (1855) 401; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 8; *Pharm. C.-B.* **1855**, 650; *Chem. Gaz.* **1855**, 348; *J. B.* **1855**, 782).

9. *Von Mangan.* — O. REITMAIR (*Z. angew. Chem.* **1889**, 357; *Ber.* **22**, (1889) Ref. 513; *C.-B.* **1889** II, 302).

10. *Von Molybdän.* — Vgl. besonders: F. MUCK (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 377; *Z. Chem.* **1870**, 283; *C.-B.* **1870**, 530; *J. B.* **1869**, 917); R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 204; *J. B.* **1871**, 942); E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **2**, (1873) 234; *C.-B.* **1873**, 356).

11. *Von Pyrophosphorsäure.* — G. VON KNORRE (*Z. angew. Chem.* **1892**, 639; *C.-B.* **1892** II, 1046).

12. *Von Siliciumdioxyd.* — Vgl. besonders: R. W. ATKINSON (*Chem. N.* **35**, (1877) 127; *J. B.* **1877**, 1044); K. PREIS (*Listy Chemiké* **13**, (1889) 153; *C.-B.* **1889** II, 57).

13. *Von Titan.* — TH. M. CHATARD (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 106; *C.-B.* **1891** I, 551).

14. *Von Uran.* — Vgl. besonders: WERTHER (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 321); H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 218; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 168; *J. B.* **1849**, 566); E. REICHARDT (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 116; *Chem. N.* **20**, (1869) 167; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **50**, (1870) 113; *Z. Chem.* **1870**, 92; *J. B.* **1869**, 916; *Arch. Pharm.* [3] **2**, (1873) 232; *C.-B.* **1873**, 356).

15. *Von Vanadin.* — Vgl. besonders: HOLVERSCHEIT (*Dissert. Berlin* **1890**; *C.-B.* **1890** I, 977).

e) *Kritische Studien über die Bestimmungs- und Trennungsmethoden.* — Vgl. besonders: H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 218; *Ber. Berl. Akad.* **1849**, 42; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 168; *Ann.* **72**, (1849) 331; *Pharm. C.-B.* **1849**, 298; *J. Pharm.* [3] **16**, (1849) 72; *Instit.* **1849**, 229; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **8**, (1849) 181; *J. B.* **1849**, 565); COTTEREAU (*Compt. rend.* **28**, (1849) 128; *Instit.* **1849**, 26; *Pharm. C.-B.* **1849**, 219; *J. B.* **1849**, 572); LECONTE (*Compt. rend.* **29**, (1849) 55; *Instit.* **1849**, 226; *J. Chim. méd.* [3] **5**, (1849) 619; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 380; *Pharm. C.-B.* **1849**, 650; *J. B.* **1849**, 572); MORIDE u. ROBIERRE (*Chem. Gaz.* **1849**, 280; *J. B.* **1489**, 572); O. BRAEBER (*Z. ges. Naturw.* **23**, (1864) 293; *J. B.* **1864**, 691); P. SCHWEITZER (*Ber.* **3**, (1870) 310; *Z. Chem.* **1870**, 598; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 84; *J. B.* **1870**, 964); R. FRESENIUS, G. NEUBAUER u. E. LUCK (*Z. anal. Chem.* **10**, (1871) 133; *C.-B.* **1871**, 474; *J. B.* **1871**, 897); C. SCHUMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, (1872) 416; *Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 382; *J. B.* **1872**, 896); J. v. JANOVSKY (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 153; *J. B.* **1872**, 899); T. R. OGILVIE (*Chem. N.* **25**, (1872) 277; *J. B.* **1872**, 899); FR. MOHR (*Z. des österr. Apothekervereins* **1873**, Nr. 7; *Dingl.* **207**, (1873) 493; *J. B.* **1873**, 921); SARRAZIN (*Arch. Pharm.*

[3] **4**, (1874) 441; *J. B.* **1874**, 975); E. Luck (*Z. anal. Chem.* **14**, (1875) 313; *J. B.* **1875**, 935); A. H. Allen (*Rep. Br. Assoc.* **1875**, 24; *J. B.* **1876**, 982); F. Selmi (*Gazz. chim. ital.* **6**, (1876) 34; *Ber.* **9**, (1876) 344; *J. B.* **1876**, 984); B. W. Gerland (*Chem. N.* **33**, (1876) 133; *J. B.* **1876**, 985); A. Grupe u. B. Tollens (*Ber.* **14**, (1881) 1042; *J. B.* **1881**, 1172); E. v. Bäumer (*Z. anal. Chem.* **20**, (1881) 375; *J. B.* **1881**, 1223); Dragendorff (*Arch. Pharm.* [3] **18**, (1881) 138; *J. B.* **1881**, 1230); J. König (*Rep. anal. Chem.* **1884**, 161; *J. B.* **1884**, 1576); A. Petermann (*Z. anal. Chem* **24**, (1885) 175; *J. B.* **1885**, 1917); A. Joly (*Dingl.* **262**, (1886) 551; *J. B.* **1886**, 1920); H. Tzschucke (*Z. angew. Chem.* **1888**, 383; *J. B.* **1888**, 2536); M. A. v. Reis (*Z. angew. Chem.* **1888**, 354; *J. B.* **1888**, 2538); G. Kassner (*Pharm. Ztg.* **33**, (1888) 774; *C.-B.* **1889** I, 143); J. H. Vogel (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 495; *C.-B.* **1891** I, 996; *Ber.* **24**, (1891) 794); O. Reitmair (*Z. angew. Chem.* **1896**, 189; *C.-B.* **1896** I, 1025); Alexander Cameron (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 498; *C.-B.* **1897** II, 386); D. Gerhardt (*Nederl. Tijdschr. Pharm.* **11**, (1899) 174; *C.-B.* **1899** II, 227); M. Maercker (*Landw. Versuchsstat.* **52**, (1899) 119; *C.-B.* **1899** II, 538); A. Herzfeld (*Z. Ver. Rübenzuck.-Ind.* **1899**, 862; *C.-B.* **1899** II, 1139).

f) *Verunreinigungen der käuflichen H_3PO_4 und ihre Erkennung.* — *H_3PO_3.* — Fällt aus $HgCl_2$-Lsgg. HgCl; scheidet aus Lsgg. von $HgNO_3$ keinen gelbweißen, sondern schwärzlichen Nd. aus; fällt beim Erwärmen mit H_2SO_3 Schwefel, entwickelt im Marsh'schen Apparate mit Zn und verd. H_2SO_4 gasförmigen PH_3. — *HPO_3.* — Gibt mit Lsgg. von $Ba(NO_3)_2$ oder $AgNO_3$ einen weißen, in HNO_3 löslichen Niederschlag. — *H_2SO_4.* — Gibt mit Ba-Salzen einen weißen, in HCl unlöslichen Niederschlag. — *HNO_3.* — Entfärbt Indigolsg. beim Erhitzen; entwickelt beim Erhitzen mit Cu oder Hg NO; gibt, mit $Ca(OH)_2$ übersättigt, beim Filtrieren und Abdampfen $Ca(NO_3)_2$. — *NH_3.* — Beim Übersättigen mit KOH, NaOH oder $Ca(OH)_2$ tritt Geruch nach NH_3 auf. — *Na.* — Bleibt nach der Abscheidung der H_3PO_4 mit $Ba(OH)_2$ und des überschüssigen Ba mit H_2SO_4 beim Abdampfen des Filtrates als Na_2SO_4 zurück. — *Ca.* — Wird auf Zusatz von NH_3 nach und nach als $CaCO_3$ gefällt; bei Ggw. von HPO_3 bleibt jedoch das Gemisch klar, weil $Ca(PO_3)_2$ in $(NH_4)PO_3$-Lsg. löslich ist, und wird es nach einigen Tagen in dem Verhältnis, in dem sich H_3PO_4 bildet, opalisieren, Liebig; aber $H_2C_2O_4$ fällt CaC_2O_4 aus dem Gemische. — *Mg.* — Fällung durch NH_3, besonders beim Erwärmen. — *As_2O_3.* — Wird durch H_2S sofort abgeschieden. — *As_2O_5.* — Die mit H_2S gesättigte Lsg. von H_3PO_4 gibt in einer verschlossenen Flasche nach einem oder mehreren Tagen einen gelben Nd., sogleich aber, wenn die Fl. vorher gekocht wurde. Auch dient zum Nachweis von As_2O_3 und As_2O_5 der Marsh'sche Apparat. — *Fe_2O_3.* — Rötet Lsgg. von KSCN. — *PbO und CuO.* — Wird nach genügender Verd. durch H_2S als schwarzbrauner Nd. gefällt. (Die Angabe von Runzler (*Br. Arch.* **3**, 208), daß das PbO aus H_3PO_4-Lsg. durch H_2S nicht gefällt werde, ist unrichtig.)

Über eine eigentümliche Phosphorsäure des Handels: Th. Salzer (*Pharm. Ztg.* **39**, (1894) 262, 343 u. 450; *C.-B.* **1894** I, 1096; **1894** II, 167 u. 228). — Die im Handel vorkommenden Präparate haben bald die Zus. $P_2O_5,3H_2O$, bald $P_2O_5,4H_2O$ oder bestehen aus einem Gemenge der beiden Hydrate. A. Joly (*Compt. rend.* **100**, (1885) 447; *Ber.* **18**, (1885) Ref. **175**; *J. B.* **1885**, 434). — HNO_3- und H_2SO_4-Gehalt der käuflichen H_3PO_4: Th. Martius (*Arch. Pharm.* [2] **108**, (1861) 275; *J. B.* **1861**, 112).

XIII. *Zusammensetzung der Phosphorsäuren.* — Peligot berechnet für H_3PO_4 27.4% H_2O und findet 28.4%. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, (1878) 443) berechnet 27.5% und findet 27.8%. Ältere Analysen bei Brandes.

		A. Joly.
P_2O_5	66.35	66.16
$4H_2O$	33.65	33.84 (a. d. Diff.)
$P_2O_5,4H_2O$	100.00	100.00

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Zus. $P_2O_5,4.03\ H_2O$. A. Joly.

F. Pyrophosphorsäure. $H_4P_2O_7$.

Graham. *Pogg.* **32**, (1834) 33; *Ann.* **28**, (1838) 19.

Schwarzenberg. *Dissertation: Untersuchungen über die pyrophosphorsauren Salze, Göttingen* **1847**; *Ann.* **65**, (1848) 133; *Pharm. C.-B.* **1848**, 209; *J. prakt. Chem.* **46**, (1849) 247; *J. Pharm.* [3] **13**, (1848) 311; *J. B.* **1847/48**, 345.

Persoz. *Ann.* **65**, (1848) 163.

Übersicht: I. Geschichte, S. 174. — II. Bildung, S. 174. — III. Darstellung, S. 174. — IV. Physikalische Eigenschaften, S. 174. — V. Chemisches Verhalten, S. 175. — VI. Physiologisches Verhalten, S. 176. — VII. Konstitution, S. 176. — VIII. Pyrophosphate, S. 176. — IX. Analytisches, S. 178. — X. Zusammensetzung, S. 178.

I. *Geschichte.* — Vgl. S. 129.

II. *Bildung.* — 1. Beim Abdampfen einer wss. Lsg. von H_3PO_4 in einer Pt-Schale und Erhitzen des Rückstandes auf 213° erhält man eine Säure, welche 23% d. h. 2$^1/_3$ Mol. H_2O enthält. GRAHAM. — Wird eine konz. Lsg. von H_3PO_4 eingedampft, so hört plötzlich das Kochen und Spritzen auf, und es entsteht fast reine H_3PO_4; erhitzt man aber weiter, bis die Masse zu rauchen beginnt, so ist $H_4P_2O_7$ gebildet. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 417; *Ber.* **24**, (1892) Ref. 766; *C.-B.* **1892** II, 31). — H_3PO_4 wird auch bei mehrstündigem Erwärmen auf 230° bis 235° nicht vollständig zu $H_4P_2O_7$ entwässert und bei dieser Temp. wird auch H_3PO_4 nicht verflüchtigt. Die vollständige Umwandlung der H_3PO_4 in $H_4P_2O_7$ erfolgt erst bei 255° bis 260° und bei dieser Temp. verflüchtigt sich schon $H_4P_2O_7$ allmählich. G. WATSON (*Chem. N.* **68**, 199; *C.-B.* **1893** II, 992). — Im Verlaufe der Dehydratation der H_3PO_4 treten Gleichgewichtszustände ein, bei welchen die drei Säuren nebeneinander existieren. Wenn der Punkt, welcher der B. der $H_4P_2O_7$ entspricht, überschritten ist, genügt ein Zusatz von W. nicht, um einen identischen Zustand wieder herzustellen. — Vgl. a. S. 149 unter VII, 1. — BERTHELOT u. ANDRÉ (*Compt. rend.* **123**, (1896) 776; *C.-B.* **1897** I, 76). — Kristallisierte H_3PO_4 wird bei 100° durch Säuren nicht in $H_4P_2O_7$ umgewandelt. BERTHELOT u. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **124**, 265; *C.-B.* **1897** I, 536; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, 204; *C.-B.* **1897** II, 15). — 2. Bei der Einw. von wenig $POCl_3$ auf H_3PO_4 in der Wärme nach: $5H_3PO_4 + POCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 3HCl$; bei Überschuß von $POCl_3$ wird HPO_3 gebildet. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] **8**, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 226). — 3. Bei der Einw. von PCl_3 auf H_3PO_3 unter Abscheidung von gewöhnlichem Phosphor. GEUTHER. — 4. Beim Erwärmen gleicher Mol. von H_3PO_4 und HPO_3 auf dem Wasserbade nach: $3H_3PO_4 + 3HPO_3 = 3H_4P_2O_7$. GEUTHER. — 5. Bei der Einw. einer geringen Menge W. auf Triphosphorsäure nach: $2H_5P_3O_{10} + H_2O = 3H_4P_2O_7$. SCHWARZ (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 257). — 6. Beim Erhitzen eines Gemisches von H_3PO_3 und HPO_3. A. JOLY (*Compt. rend.* **102**, 760; *J. B.* **1886**, 349).

III. *Darstellung.* 1. *Des Hydrats.* — Man zersetzt $Ag_4P_2O_7$ durch trockenes HCl-Gas. H. GIRAN (*Compt. rend.* **134**, 1499; *C.-B.* **1902** II, 331).

2. *Der wässrigen Lösung.* — Man fällt in W. gelöstes $Na_4P_2O_7$ durch $Pb(CH_3CO_2)_2$, zersetzt das gewaschene Pb-Salz nach der Suspension in W. mittels H_2S und filtriert vom PbS ab. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **3**, 468; *J. B.* **1865**, 699).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Des Hydrats.* a) *Allgemeines.* — Durch Abdampfen der Lsg. von H_3PO_4 als weiches Glas erhalten. GRAHAM. — Undurchsichtige, undeutliche, dem Traubenzucker ähnliche Kristalle. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* **73**, (1840) 286; *J. prakt. Chem.* **21**, (1840) 169). — Geschmolzene H_3PO_4 wurde in einer Flasche mehrere Jahre sich selbst überlassen und lieferte durch Anziehen von W. zu oberst durchsichtige Kristalle von H_3PO_4, darunter eine Mutterlauge von D. 1.7 und zu unterst obige Kristalle von $H_4P_2O_7$. PELIGOT. — Durch dreimonatliches Aufbewahren der syrupösen Säure bei —10° wurden kleine, weiße, aus mkr. Nadeln bestehende Körner erhalten. H. GIRAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 961; *C.-B.* **1903** I, 125).

b) *Thermisches.* α) *Schmelzpunkt.* — Schmilzt nicht vor 61°, erstarrt aber beim Erkalten erst wieder auf Zugabe eines Kristalles. H. GIRAN.

Bildungswärme:

$2P + 7O + 4H = H_4P_2O_7$ (krist.) . . . + 532.23 Kal.;
$2P + 7O + 4H = H_4P_2O_7$ (fl.) . . . . + 529.94 Kal.;
$2P + 7O + 4H = H_4P_2O_7$ (gelöst) . . + 540.16 Kal.

H. Giran (*Compt. rend.* **135**, (1902) 961; *C.-B.* **1903** I, 126).

$2P + 7O + 4H = H_4P_2O_7$ (fl.) . . . . + 533.40 Kal.;
$2P + 7O + 4H = H_4P_2O_7$ (fest) . . . + 535.69 Kal.;
$2P + 7O + 4H = H_4P_2O_7$ (gelöst) . + 543.62 Kal.

H. Giran (*Compt. rend.* **136**, (1903) 550; *C.-B.* **1903** I, 808).

Lösungswärme: + 7.78 Kal. H. Giran (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1499; *C.-B.* **1902** II, 331); + 7.93 Kal. H. Giran (*Compt. rend.* **135**, (1902) 961; *C.-B.* **1903** I, 126).

Schmelzwärme: — 2.12 Kal. H. Giran.

Umwandlungswärme:

$H_4P_2O_7$ (fl.) $+ H_2O$ (fl.) + aq. = $2H_3PO_4$ (gelöst) . . + 14.47 Kal.;
$H_4P_2O_7$ (fest) $+ H_2O$ (fl.) + aq. = $2H_3PO_4$ (gelöst) . . + 12.35 Kal.;
$H_4P_2O_7$ (fest) $+ H_2O$ (fl.) = $2H_3PO_4$ (fest) . . . . + 6.97 Kal.;
$H_4P_2O_7$ (fl.) $+ H_2O$ (fl.) = $2H_3PO_4$ (fl.) . . . . + 9.09 Kal.;
$H_4P_2O_7$ (gelöst) $+ H_2O$ (fl.) = $2H_3PO_4$ (gelöst) . . + 4.25 Kal.

H. Giran.

Neutralisationswärme nach J. Thomsen (*Pogg.* **140**, (1870) 88 u. 530; *Ber.* **3**, (1870) 187 u, 593; *Z. Chem.* **1870**, 533 u. 700; *C.-B.* **1870**, 193; *J. B.* **1870**, 115):

$H_4P_2O_7$, aq. + NaOH, aq. = 14.4 Kal.; $H_4P_2O_7$, aq. + NaOH, aq. = 14.4 Kal.;
$^1/_2H_4P_2O_7$, aq. + NaOH, aq. = 14.3 Kal.; $H_4P_2O_7$, aq. + 2NaOH, aq. = 28.6 Kal.;
$^1/_4H_4P_2O_7$, aq. + NaOH, aq. = 13.2 Kal.; $H_4P_2O_7$, aq. + 4NaOH, aq. = 52.7 Kal.;
$^1/_6H_4P_2O_7$, aq. + NaOH, aq. = 9.1 Kal.; $H_4P_2O_7$, aq. + 6NaOH, aq. = 54.5 Kal.

$^1/_2H_4P_2O_7$, aq. + 2NaOH. aq. = 26370 cal. J. Thomsen (*Pogg.* **143**, (1871) 354 u. 497; *Ber.* **4**, (1871) 308 u. 586; *J. B.* **1871**, 106). — Für das erste Mol. NaOH: + 15.29 Kal., für das zweite: + 15.65 Kal., für das dritte: + 13.11 Kal., und für das vierte: + 7.86 Kal. H. Giran (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1499; *C.-B.* **1902** II, 330; *Compt. rend.* **135**, (1902) 1333; *C.-B.* **1903** I, 312).

2. *Der wässrigen $H_4P_2O_7$. Allgemeines.* — Die wss. Lsg., auch die verd., bleibt nach $^1/_2$jährigem Aufbewahren unverändert, beim Erhitzen aber verwandelt sie sich zu einer solchen von H_3PO_4. Graham. — Eine Lsg. von aus $Na_4P_2O_7$ hergestellter $H_4P_2O_7$ enthielt bei dreimonatlichem Stehen, bezogen auf 100 T. in der Lsg. vorhandener H_3PO_4:

		In H_3PO_4 umgewandeltes Gew.
nach 2 Tagen	91	4
„ 5 „	87	
„ 10 „	83	8
„ 19 „	76.5	14.5
„ 52 „	69.5	21.5
„ 89 „	58	33
„ 110 „	49.5	41.5
„ 121 „	43.1	47.9.

Da während der ganzen Versuchsdauer der Titer der Fl. konstant blieb, ist eine gleichzeitige B. von HPO_3 ausgeschlossen. Die Umwandlung der $H_4P_2O_7$ in H_3PO_4 findet beständig unter fortwährender Verringerung statt. Schon am Anfange enthält die Fl. 9% P als H_3PO_4. Die Schnelligkeit der Umwandlung von $H_4P_2O_7$ in H_3PO_4 wächst im direkten Verhältnisse zur Konzentration. Berthelot u. André (*Compt. rend.* **123**, (1896) 776; *C.-B.* **1897** I, 77). — In wss. Lsg. sich selbst überlassen, verwandelt sich $H_4P_2O_7$ in H_3PO_4 nach: $H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$. Die Hydratisierung ist eine Rk. erster Ordnung; die Lsgg. können sich nicht lange halten, sie sind um so beständiger, je verdünnter sie sind. Die $H_4P_2O_7$ hydratisiert sich viel schneller als HPO_3. C. Montemartini u. U. Egidi (*Gazz. chim. ital.* **32**, I, 381; *C.-B.* **1902** I, 1345; *Gazz. chim. ital.* **33**, I, 52; *C.-B.* **1903** I, 863).

V. *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen Salzlösungen.* — Die Lsg. scheidet aus $AgNO_3$-Lsg. einen weißen erdigen, dagegen aus Lsgg. von $BaCl_2$, $CaCl_2$, und Eiweiß keinen Nd. aus. — Mit Alkali neutralisiert, gibt sie mit einer Lsg. von Luteocobaltchlorid bei mäßiger Verd. sogleich, bei starker Verd.

erst beim Schütteln einen rötlich gelbgefärbten, kristallinischen Nd., während die verd. Lsgg. der Alkalisalze von H_3PO_4 und HPO_3 erst nach einigen Stunden Ndd., die leicht von jenen zu unterscheiden sind, geben. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 468; *J. B.* **1865**, 699).

2. *Gegen die Chloride des P.* — Beim Erwärmen mit $POCl_3$ vollzieht sich langsam und unvollständig die Rk.: $2H_4P_2O_7 + POCl_3 = 5HPO_3 + 3HCl$; die Säure setzt sich mit PCl_5 je nach der Menge desselben beim Erwärmen um nach: $H_4P_2O_7 + 5PCl_5 = 7POCl_3 + 4HCl$, bzw. nach: $H_4P_2O_7 + PCl_5 = 2HPO_3 + POCl_3 + 2HCl$; mit PCl_3 zersetzt sie sich bei direktem Erwärmen nach: $PCl_3 + 3H_4P_2O_7 = 6HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$ unter gleichzeitiger Abscheidung von rotem Phosphor. GEUTHER.

3. Bildet komplexe Verbindungen mit Wolframsäure, vgl. W. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, 50; *Am. Chem. J.* 7, 209 u. 313; *J. B.* **1885**, 534).

VI. *Physiologisches Verhalten.* — In verd. Lsg. nicht giftig. POGGIALE (*J. Pharm.* [3] **36**, 241; *J. B.* **1859**, 664).

VII. *Konstitution.* — Der Säure kommt die Konstitutionsformel

$$P\begin{matrix}/O-O-O\backslash \\ -OH \quad HO- \\ \backslash OH \quad HO/\end{matrix}P$$

zu. H. WICHELHAUS (*Ann. Suppl.* **6**, 257; *C.-B.* **1868**, 1012; *J. B.* **1868**, 149). Vgl. auch TILDEN u. BARNETT (*J. Chem. Soc.* **69**, 160; *Ber.* **29**, Ref. 268; *Chem. N.* **73**, 103; *C.-B.* **1896** I, 793). — Da bei der Zersetzung des Pyrophosphorylchlorids durch W. H_3PO_4 und nicht $H_4P_2O_7$ gebildet wird, kommt letzterer vielleicht eine unsymmetrische Formel: $P(OH)_3\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}PO(OH)$ zu. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 768; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 252). — Gegen Cochenille verhält sich $H_4P_2O_7$ wie eine zweibasische, gegen „lösliches Blau" wie eine vierbasische Säure. G. FAVREL (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 446; *C.-B.* **1893** II, 289). — Die Säure $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!PO-O-OP\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ besitzt nach den Neutralisationswärmen zwei stark saure und eine phenolartige Funktion, nach den Bildungswärmen scheinbar zwei stark saure und zwei schwach saure Funktionen. H. GIRAN (*Compt. rend.* **134**, 1499; *C.-B.* **1902** II, 330).

VIII. *Pyrophosphate.* — In den Pyrophosphaten sind entweder sämtliche 4 H-Atome der $H_4P_2O_7$ durch Metalle vertreten, *quaternäre* (*gesättigte, normale*) *Pyrophosphate* $M^I_4P_2O_7$, oder nur 2 Atome, *sekundäre* (*halbgesättigte, saure*) *Pyrophosphate*, $M^I_2H_2P_2O_7$.

1. *Bildung.* — a) Beim Zusammenbringen einer wss. Lsg. von $H_4P_2O_7$ mit Basen. — b) Beim Glühen von 1 Mol. HPO_3 oder H_3PO_4 mit 2 Mol. einer einwertigen oder der entsprechenden Menge einer mehrwertigen Base. — c) Beim anhaltenden Erhitzen von Na_2HPO_4 auf 240°. H. ROSE. — d) Beim Erhitzen eines Salzes mit überschüssiger H_3PO_4 auf eine zur B. von Dimetaphosphat noch nicht ausreichenden Temp. H. ROSE. — e) Beim Erhitzen von Ag_2HPO_4 auf 170°. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, (1848) 161; *J. B.* **1847/48**, 345), oder längerem Erhitzen (auf welche Temp.?) einer Lsg. von Ag_3PO_4 in H_3PO_4 und Fällen mit Äther, HURTZIG u. GEUTHER (*Ann.* **111**, (1859) 159; *J. B.* **1859**, 76) erhält man $Ag_4P_2O_7$. Siehe auch C. N. PAHL (*Ber.* **6**, 1465; *J. B.* **1873**, 229; *Oefvers. af K. Vetensk. Förh.* **1873**, No. 7, 29; *J. B.* **1874**, 225). — f) Bei der Behandlung von Metaphosphaten mit HPO_3, welcher man eine progressiv wachsende Menge von Ag_3PO_4 zugesetzt hat. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **96**, 1142; *J. B.* **1883**, 322).

2. *Reaktion.* — Die l. quaternären Salze reagieren schwach alkalisch, die sekundären schwach sauer. GRAHAM.

3. *Löslichkeit, Verhalten der Lsgg.* — Viele unl. Pyrophosphate, z. B. die von Fe^{II} und Fe^{III}, Cu^{II}, Zn^{II}, Hg^{I}, Pb^{II} (nicht die von Cr^{III} oder Hg^{II}), sind in überschüssigem $Na_4P_2O_7$ l.; durch Zusatz von H_2SO_4 werden sie aus der Lsg. zuerst gefällt und dann wieder gelöst. Die Pyrophosphate von Fe^{II}, Fe^{III}, Cu^{II} und Zn^{II} werden beim Erhitzen der Lsg. in möglichst wenig H_2SO_4 als quaternäre Salze gefällt, lösen sich dann aber nicht mehr in überschüssiger Lsg. von $Na_4P_2O_7$ oder von Salzen des entsprechenden Metalls, auch nicht mehr in verd. H_2SO_4. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 435; *J. B.* **1867**, 146). — Die wss. Lsgg. scheiden aus solchen von $BaCl_2$ einen weißen Nd., aus solchen von $AgNO_3$ ein weißes, schweres Pulver aus. GRAHAM. Für das quaternäre Salz ist die Grenze der Rk. bei einem Gehalt von $^1/_{160000}$ $H_4P_2O_7$ in der Lsg. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* 8, (1832) 523).

4. *Verhalten beim Erhitzen.* a) *Der festen Salze.* α) *In H und mit Karbonaten.* — Durch Erhitzen im H-Strome auf Weißglut werden die, eine durch H nicht reduzierbare Base enthaltenden Pyrophosphate in tertiäre Orthophosphate umgewandelt, wobei das überschüssige P_2O_5 teils als solches verdampft, teils in P_4O_6, PH_3 und roten P zerfällt; bei den Salzen der reduzierbaren Metalle bildet sich, je nachdem sie schon für sich oder erst durch H reduziert werden, neben H_2O, H_3PO_4 und anderen P-Verbb. Metall bzw. Metallphosphid. STRUVE (*N. Bull. Acad. Pétersb.* **1**, (1860) 239; *J. B.* **1860**, 73). — Durch Glühen mit Alkalikarbonaten werden die Pyrophosphate in Orthophosphate umgewandelt, vollständig jedoch nur diejenigen, welche ihren Säuregehalt ganz an das Alkali abtreten. H. ROSE.

β) *Mit H_2O, Säuren und Salzlösungen.* — Die quaternären Pyrophosphate der Schwermetalle verändern sich beim Kochen mit W. oder neutralen Salzlsgg. nicht. GLADSTONE. — Durch Erhitzen mit W. auf 280° werden sie in sekundäre Orthophosphate verwandelt, bzw. — wenn sie ein unl. Orthophosphat geben können — in primäre Orthophosphate, freie H_3PO_4 und tertiäre Orthophosphate oder in die beiden letzten Prodd. allein. REYNOSO (*Compt. rend.* **34**, (1852) 795; *J. B.* **1852**, 318). — Beim Kochen mit Säuren, am besten mit konz. H_2SO_4, WEBER (*Pogg.* **76**, (1849) 21), werden sie in Orthophosphate umgewandelt. — Pyrophosphate werden durch HCl-Gas gar nicht angegriffen. EDGAR F. SMITH u. J. G. GIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* **17**, 682; *C.-B.* **1895** II, 752).

b) *Der gelösten Salze.* — Die Lsgg. der Alkalipyrophosphate werden weder durch jahrelanges Stehen, noch durch Kochen für sich verändert. H. ROSE. — Beim Kochen einer wss. Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit Schwefelblumen entsteht unter vorübergehender Braunfärbung und H_2S-Entw. H_3PO_4 und $Na_2S_2O_3$. GIRARD (*Compt. rend.* **56**, 797; *J. B.* **1863**, 147). — Aus der Lsg. der Doppelpyrophosphate werden durch $(NH_4)_2S$ als Sulfide Zn, Co, Ni und Fe gefällt, nicht aber Mn, Ur, Cr und Aluminium. G. BUCHNER (*Arch. Pharm.* [3] **21**, 115; *J. B.* **1883**, 1519).

5. *Physiologisches Verhalten.* — Pyrophosphate verlassen den Organismus unverändert; sie vermehren die Harnmenge und wirken lediglich als Diuretica. PAQUELIN u. JOLY (*Compt. rend.* **86**, 1505; *J. B.* **1878**, 1009).

6. *Verwendung.* — Bei der Trennung von Metallen durch Elektrolyse: A. BRAND (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 581; *C.-B.* **1890** I, 139).

IX. *Nachweis, Bestimmung und Trennung.* a) *Nachweis.* — Mit $AgNO_3$. — Neben HPO_3 und H_3PO_4: C. D. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 468; *Z. Chem.* **1865**, 452; *J. B.* **1865**, 699); G. VON KNORRE (*Z. angew. Chem.* **5**, 639; *C.-B.* **1892** II, 1046).

b) *Bestimmung.* 1. *Gewichtsanalytisch.* — α) Mit Eisenammoniakalaun: RAEWSKY (*Compt. rend.* **26**, (1848) 205; *Instit.* **1848**, 125; *Pharm. C.-B.* **1848**, 285; *J. B.* **1847/48**, 946); siehe auch MULDER (*Scheik. Onderz.* **4**, (1848) 383; *J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 282; *Repert.* [2] **48**, (1848) 36; *J. B.* **1847/48**, 946): WACKENRODER u. LUDWIG (*Arch. Pharm.* [2] **56**, (1848) 265 u. 283). — β) Mit Mg-Salzen: R. WEBER (*Pogg.* **73**, (1848) 137; *J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 206; *Pharm. C.-B.* **1848**, 12; *Ber. Berl. Akad.* **1848**, 239; *Instit.* **1848**, 106; *J. B.* **1847/48**, 947); BERTHELOT u. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **123**, (1896) 773; *C.-B.* **1897** I, 76; *Compt. rend.* **124**, 261; *C.-B.* **1897** I, 560).

2. *Maßanalytisch:* G. FAVREL (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 446; *C.-B.* **1893** II, 289).

c) *Trennung* von H_3PO_4: H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 28); G. VON KNORRE.

X. *Zusammensetzung.* — Berechnet von PELIGOT. 20.1% H_2O; gef. 23.7%, 23.2%, 22.2%.

G. Metaphosphorsäuren.

BERZELIUS. *Gilb.* **53**, (1816) 393; **54**, (1816) 31; *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 151, 217 u. 329; **10**, (1819) 278.
GRAHAM. *Pogg.* **32**, (1834) 33; *Ann.* **28**, (1838) 19.
MADDRELL. *Phil. Mag.* [3] **30**, (1847) 322; *Chem. Soc. Mem.* **3**, (1847) 273; *Ann.* **61**, (1847) 53; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 131; *Pharm. C.-B.* **1847**, 299; *J. B.* **1847/48**, 355.
FLEITMANN u. HENNEBERG. *Ann.* **65**, (1848) 304; *Pharm. C.-B.* **1848**, 385 u. 452; *J. B.* **1847/48**, 353 u. 357.
FLEITMANN. *Pogg.* **78**, (1849) 233 u. 338; *Ber. Berl. Akad.* **1849**, 229; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 224; *Pharm. C.-B.* **1850**, 10; *Ann.* **72**, (1849) 228; *Instit.* **1850**, 75; *Compt. chim.* **1850**, 149; *J. B.* **1848**, 233.
G. TAMMANN. *Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 122; *C.-B.* **1890** II, 641; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 624; *J. B.* **1890**, 26; *J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 417; *C.-B.* **1892** II, 31; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 766.

a) *Geschichte.* — ENGELHARDT und BERZELIUS wiesen zuerst nach, daß beim Glühen von H_3PO_4 eine Säure, die Metaphosphorsäure, zurückbleibt, die sich dadurch von H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$ fundamental unterscheidet, daß sie in wss. Lsg. Eiweiß zu koagulieren vermag. TH. GRAHAM beobachtete dann, daß bei allmählichem Erhitzen von NaH_2PO_4 drei verschiedene Salze entstehen; er untersuchte jedoch nur eines derselben, das gewöhnliche amorphe glasige Natriummetaphosphat, das sich bei schneller Abkühlung der Schmelze bildet und nach seinem ersten Beobachter „GRAHAM'sches Salz" genannt wird. ROB. MADDRELL wies nach, daß das bei der Darst. von H_3PO_4 nach dem Verfahren von GREGORY (*Ann.* **54**, (1845) 94) von dem Entdecker für anormales Magnesiumphosphat gehaltene Salz ein Doppelsalz von Magnesium- und Natriummetaphosphat von der Zus. $2NaPO_3,6Mg(PO_3)_2$ ist; durch Erhitzen der nach GREGORY dargestellten H_3PO_4 mit einem Überschusse von $NiSO_4$ oder $CoSO_4$ auf 316° gewann er ebenfalls nur die Doppelverbb. $2NaPO_3.6Ni(PO_3)_2$ bzw. $2Na_2PO_3.6Co(PO_3)_2$; reine Metaphosphate, und zwar die von K, Na, Mg, Ca, Ba, Sr, Cr, Mn, Al und Fe erhielt er dadurch, daß er die betreffenden Metallsalze mit reiner, durch Oxydation von P mit HNO_3 erhaltener H_3PO_4 auf 316° erhitzte. Die so erhaltenen Salze entsprechen sämtlich der allgemeinen Formel M_2^IO,P_2O_5 und zeichnen sich

durch ihre Unlöslichkeit in W. aus; selbst das Natrium- und Kaliumsalz stellen weiße, erdige Pulver dar, die nur von verdünnten oder konzentrierten Säuren aufgenommen werden und kristallwasserfrei sind.

TH. FLEITMANN u. W. HENNEBERG wiesen nach, daß auch beim Erhitzen von Phosphorsalz, $(NH_4)NaHPO_4$, die gleichen drei verschiedenen Salze entstehen, wie sie GRAHAM beim Erhitzen von NaH_2PO_4 beobachtet hatte. Wenn man $(NH_4)NaHPO_4$ einer allmählich steigenden Hitze aussetzt, so entweichen NH_3 und H_2O und es entsteht eine trockene, weiße Salzmasse von stark saurer Rk., saures Natriumpyrophosphat, nach: $2(NH_4)NaHPO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$, das sich in W. vollkommen löst. Mit steigender Temp. verschwindet der Wassergehalt und damit zugleich die Rk. auf Pflanzenfarben vollständig. Wenn man die Schmelze in diesem Zustande mit W. übergießt, so teilt sie sich in zwei Teile; der eine bleibt ungelöst — die erste oder unlösliche Modifikation des Natriummetaphosphats —, während der Rest — die zweite oder lösliche Modifikation — vom W. aufgenommen wird. Erhitzt man aber das unlösliche Prod. zum Glühen, so schmilzt es zu einer farblosen Fl., welche bei schnellem Erkalten zu einem durchsichtigen, farblosen, vollkommen amorphen Glase — dritte oder glasige Modifikation, das „GRAHAM'sche Salz“ — erstarrt und Lackmus höchst schwach rötet. FLEITMANN u. HENNEBERG isolierten zunächst die lösliche Modifikation des Natriummetaphosphats, für das sie die Formel $3Na_2O,3P_2O_5,{}^1/_2H_2O,11{}^1/_2aq.$ fanden, und erhielten aus demselben mit sämtlichen stärkeren Basen, mit den alkalischen Erden und den Metalloxyden der Magnesiareihe einfache Salze und Doppelverbb. mit Na, die sämtlich in W. l. sind. Sie stellten die Verbb. $Na_2O,Ag_2O,2P_2O_5$ — $3Ag_2O,3P_2O_5,2H_2O$ — $3PbO,3P_2O_5,3H_2O$ — $3BaO,3P_2O_5,4H_2O,2aq.$ und $Na_2O,2BaO,3P_2O_5,3H_2O,5aq.$ dar und beobachteten, daß keines von den untersuchten Salzen im Wasserbade wasserfrei erhalten werden konnte; sie sehen das hierbei zurückbleibende W. nicht als zur Konstitution notwendig an, da es ihnen gelang, das geschmolzene Natriummetaphosphat durch sehr langsame Abkühlung in das kristallinische Natriumsalz zurückzuführen. H. ROSE (*Pogg.* **76**, (1849) 1; *Ann.* **72**, 228) prüfte das Verhalten des „GRAHAM'schen Salzes“ und zeigte, daß seine Lsg. mit neutralen Metallsalzlösungen Fällungen gibt, die gewöhnlich im Überschusse des Natriumsalzes l. sind und die merkwürdige Eigenschaft besitzen, beim Schütteln zu einer schweren dickölartigen Masse zusammenzufließen, und daß das aus dem „GRAHAM'schen Salze“ entstehende Silbersalz nach dem Trocknen bei 100° die Zus. $3Ag_2O,H_2O,2P_2O_5$ besitzt. FLEITMANN erkannte, daß sämtliche drei Modifikationen Metaphosphorsäure enthalten und nahm an, daß der Grund für die B. der verschiedenen Prodd. auf Polymerie zurückzuführen sei; er stellte daher für die verschiedenen Metaphosphorsäuren folgende Reihe auf:

$P_2O_5 + H_2O = H_2P_2O_6 = 2HPO_3 =$ Monometaphosphorsäure,
$2P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_4O_{12} = 2H_2P_2O_6 =$ Dimetaphosphorsäure,
$3P_2O_5 + 3H_2O = H_6P_6O_{18} = 2H_3P_3O_9 =$ Trimetaphosphorsäure,
$4P_2O_5 + 4H_2O = H_8P_8O_{24} = 2H_4P_4O_{12} =$ Tetrametaphosphorsäure,
— — —
$6P_2O_5 + 6H_2O = H_{12}P_{12}O_{36} = 2H_6P_6O_{18} =$ Hexametaphosphorsäure.

Nach FLEITMANN entsteht die Monometaphosphorsäure bei der Einwirkung der drei Alkalien und ihre B. findet immer statt, sobald K_2O und H_3PO_4 zu gleichen Äqu. zusammengeglüht werden; in Form des Ammoniumsalzes entsteht sie beim Erhitzen des entsprechenden Dimetaphosphats bis zu 250° und als Natriumsalz neben Tri- und Hexametaphosphorsäure unter gewissen

Umständen. Die Dimetaphosphorsäure wird unter allen Umständen gebildet, sobald H_3PO_4 mit einem gleichen Äqu. der isomorphen Basen CuO, ZnO und MnO zusammen erhitzt wird; ihre Entstehung in Verb. mit einer anderen Base konnte nie wahrgenommen werden. Die Trimetaphosphorsäure bildet sich durch Kristallisation einer geschmolzenen Mischung von gleichen Äqu. H_3PO_4 und Na_2O bei allmählichem Erkalten; eine andere Bildungsweise dieser Säure wurde nicht aufgefunden. Die Tetrametaphosphorsäure entsteht durch die Einw. von PbO, Bi_2O_3 oder CdO, sowie einer Mischung von gleichen Äqu. CuO und Na_2O. Die Hexametaphosphorsäure bildet sich beim Glühen von H_3PO_4, beim schnellen Abkühlen des geschmolzenen Natriumsalzes und durch Einw. von Ag_2O. Die Entstehung irgendeiner der fünf Modifikationen ist durchaus an das Vorhandensein derjenigen Basen gebunden, in Verb. mit denen sie nach obiger Zusammenstellung erhalten werden. Nach FLEITMANN ist demnach das sogen. „GRAHAM'sche Salz" Natriumhexametaphosphat, die von FLEITMANN u. HENNEBERG dargestellten Salze Trimetaphosphate, und die von MADDRELL dargestellten Verbb., die der unlöslichen Modifikation entsprechen, Derivate der Dimetaphosphorsäure. FLEITMANN stellte folgende Dimetaphosphate dar: a) Einfache Salze: $2CuO,2P_2O_5$ — $2Na_2O,2P_2O_5,4H_2O$ — $2K_2O,2P_2O_5,2H_2O$ — $2(NH_4)_2O,P_2O_5$ — $2Ag_2O,2P_2O_5$ — $2PbO,2P_2O_5$ — $2BaO,2P_2O_5,4H_2O$ — $2CaO,2P_2O_5,4H_2O$ — $2CuO,2P_2O_5,8H_2O$ — $2ZnO,2P_2O_5,8H_2O$ — $2MnO,2P_2O_5,8H_2O$ — $2MgO,2P_2O_5,10H_2O$; b) Doppelsalze: $K_2O,Na_2O,2P_2O_5,2H_2O$ — $(NH_4)_2O,Na_2O,2P_2O_5,2H_2O$ — $(NH_4)_2O,PbO,2P_2O_5$ — $(NH_4)_2O,CaO,2P_2O_5,2H_2O$ und $(NH_4)_2O,CuO,2P_2O_5$; ferner gewann er Bleitetrametaphosphat und aus diesem ein charakteristisches elastisches Natriumsalz; beim Zusammenschmelzen von gleichen Äqu. Cupri- und Natriumdimetaphosphat gewann er bei allmählichem Abkühlen zum Teil Natriumtrimetaphosphat und Cupridimetaphosphat, zum Teil Natriumcupritetrametaphosphat. Die Tatsache, daß durch Zusammenschmelzen von H_3PO_4 und CuO stets Dimetaphosphat gebildet wird, während andere Basen unter denselben Bedingungen mit H_3PO_4 andere Metaphosphorsäuren erzeugen, ist nach FLEITMANN damit zu erklären, daß „die Atome des CuO selbst vorzugsweise die Fähigkeit und Neigung besitzen, sich zu Doppelatomen zu gestalten. In gleicher Weise erklärt sich dann die spezielle Wirkung aller übrigen Basen. Das Natron erhält je nach den Verhältnissen die Neigung, sich zu einfachen, dreifachen und sechsfachen Atomen zu gruppieren, während das Kali vorzugsweise in seiner einfachen Atomgestalt beharrt, usw.".

C. G. LINDBOOM (*Ber.* **8**, (1875) 122; *Lunds Univers. Arsskr.* **10**, (1874); *J. B.* **1875**, 177) bereitete und untersuchte folgende Trimetaphosphate: $Na_3(PO_3)_3,6H_2O$ — $Ag_3(PO_3)_3,H_2O$ — $Pb_3[(PO_3)_3]_2,3H_2O$ — $Ba_3[(PO_3)_3]_2,6H_2O$ — $K_3(PO_3)_3$ — $(NH_4)_3(PO_3)_3$ — $Mg_3[(PO_3)_3]_2,xH_2O$ (x = 13 oder 15) — $Fe_3[(PO_3)_3]_2,12H_2O$ — $Mn_3[(PO_3)_3]_2,11H_2O$ und folgende Doppelsalze: $NaBa(PO_3)_3,4H_2O$ — $(NH_4)Ba(PO_3)_3,H_2O$ — $KBa(PO_3)_3,H_2O$ — $NaSr(PO_3)_3,3H_2O$ — $NaCa(PO_3)_3,3H_2O$ — $Na_4Mg[(PO_3)_3]_2,5H_2O$ — $Na_4Ni[(PO_3)_3]_2,8H_2O$ — $Na_4Co[(PO_3)_3]_2,8H_2O$. Von den schwächeren Basen konnten keine bestimmten Salze erhalten werden; mit $HgNO_3$ wurde ein basisches Salz, $5Hg_2O,3P_2O_5$, mit Cu in keiner Weise ein befriedigendes Resultat gewonnen. Versuche, Tripelsalze mit drei verschiedenen Metallen darzustellen, gelangen auch nicht; so wurde z. B. bei dem Versuche, in dem Natriumbaryumsalze zur Darst. eines K_2Na_2Ba-Salzes die halbe Baryummenge durch K_2SO_4 auszufällen, aus der Lsg. das Salz $KBa(PO_3)_3,H_2O$ kristallisiert erhalten. In der Existenz der Doppelsalze sah C. G. LINDBOOM eine weitere

Stütze für die Richtigkeit der von FLEITMANN u. HENNEBERG angenommenen Auffassung, daß die diesen Salzen zugrunde liegende Säure dreibasisch ist, und daß die verschiedenen Modifikationen der Metaphosphorsäure polymer seien.

A. GLATZEL (*Über dimetaphosphorsaure und tetrametaphosphorsaure Salze, Inaugural-Dissertation, Würzburg*, **1880**) wies nach, daß die Bildung von Di- und Tetrametaphosphorsäure nicht nur bei Ggw. der von FLEITMANN angegebenen verschwindend kleinen Zahl von Metalloxyden stattfindet, sondern daß sie sich allgemein auf fast sämtliche Metalloxyde erstreckt, wenn dieselben in geeigneter Weise mit H_3PO_4 behandelt werden. Nach GLATZEL entstehen beim Erhitzen von H_3PO_4 mit den Salzen oder Oxyden von Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Fe, Cr und Cu auf ca. 400° stets Dimetaphosphate; der Beweis dafür wurde erbracht durch die Untersuchung einer großen Reihe von Doppelsalzen, in denen das Atomverhältnis der Metalle $M:N = 1:1$ bzw. $2:1$ ist, je nachdem N ein- oder zweiwertig ist. Andererseits liefert nach GLATZEL H_3PO_4, mit den Salzen oder Oxyden von Ba, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Fe, Cu, Pb, Tl, Cd und Bi geschmolzen und langsam abgekühlt, stets Tetrametaphosphate; die Richtigkeit einer solchen Auffassung ergibt sich nach GLATZEL durch die Existenz von Alkalidoppelsalzen, in welchen das Verhältnis der Metallatome zu einander wie 1 : 3 ist. Die B. der einzelnen Modifikationen der Metaphosphate ist also, wie sich hieraus wenigstens für die Di- und Tetrametaphosphate ergibt, nicht von der Natur des Metalloxydes abhängig, welches man mit H_3PO_4 erhitzt, sondern es ist dabei als wesentlicher Faktor auch die Temp. in Betracht zu ziehen, bei welcher die B. stattfindet und ebenso die Art und Weise des Erkaltens der resultierenden klargeschmolzenen Masse. GLATZEL untersuchte folgende Dimetaphosphate: a) wasserfreie: CuP_2O_6 — ZnP_2O_6 — MnP_2O_6 — FeP_6O_{18} — CrP_6O_{18} — NiP_2O_6 — CoP_2O_6 — MgP_2O_6 — BaP_2O_6 — SrP_2O_6 — CaP_2O_6; b) wasserhaltige: $Na_2P_2O_6,2H_2O$ — $K_2P_2O_6,H_2O$ — $(NH_4)_2P_2O_6,4H_2O$ — $BaP_2O_6,2H_2O$ — $SrP_2O_6,2H_2O$ — $CaP_2O_6,2H_2O$ — $MgP_2O_6,4H_2O$, — $MnP_2O_6,4H_2O$ — $FeP_2O_6,4H_2O$ — $ZnP_2O_6,4H_2O$ — $NiP_2O_6,4H_2O$ — $CoP_2O_6,6H_2O$ — $CuP_2O_6,4H_2O$ — AgP_2O_6,H_2O — $2PbP_2O_6,3H_2O$ — $Tl_2P_2O_6,H_2O$ — $CdP_2O_6,3H_2O$; c) Doppelsalze: $KNaP_2O_6,H_2O$ — $(NH_4)KP_2O_6,H_2O$ — $(NH_4)NaP_2O_6,H_2O$ — $K_2BaP_4O_{12},4H_2O$ — $Na_2BaP_4O_{12},4H_2O$ — $(NH_4)_2BaP_4O_{12},2H_2O$ — entsprechend die Sr- und Ca-Doppelsalze — $K_2MgP_4O_{12},4H_2O$ — $Na_2MgP_4O_{12},4H_2O$ — $(NH_4)_2MgP_4O_{12},4H_2O$ — $K_2ZnP_4O_{12},6H_2O$ — $Na_2ZnP_4O_{12},6H_2O$ — $(NH_4)_2ZnP_4O_{12},4H_2O$ — $K_2MnP_4O_{12},6H_2O$ — $Na_2MnP_4O_{12},4H_2O$ — $(NH_4)_2MnP_4O_{12},4H_2O$ — $K_2NiP_4O_{12},6H_2O$ — $Na_2NiP_4O_{12},6H_2O$ — $(NH_4)_2NiP_4O_{12},4H_2O$ — $K_2CuP_4O_{12},4H_2O$ — $Na_2CuP_4O_{12},4H_2O$ — $(NH_4)_2CuP_4O_{12},4H_2O$ — $KTlP_2O_6,2H_2O$ — $NaTlP_2O_6,2H_2O$ — $(NH_4)TlP_2O_6,4H_2O$ — $K_2CdP_4O_{12},3H_2O$ — $Na_2CdP_4O_{12},3H_2O$ und $(NH_4)_2CdP_4O_{12},3H_2O$. Als Haupteigenschaften der wasserfreien Dimetaphosphate wurden erkannt die undeutlich kristallinische Beschaffenheit, die Unlöslichkeit in W. und die Schwerangreifbarkeit durch Säuren außer durch konz. H_2SO_4; durch letztere Eigenschaft unterscheiden sie sich von den wasserfreien Monometaphosphaten, während sie darin mit den Tetrametaphosphaten übereinstimmen. Die wasserhaltigen Salze sind dadurch ausgezeichnet, daß sie, wie die Trimetaphosphate, fast durchweg kristallisiert auftreten und mit Ausnahme der Alkalisalze, sowie des Thallium- und Silberdimetaphosphats in W. swl. sind. Geschmolzen und langsam abgekühlt gehen sie wie die ihnen entsprechenden wasserfreien in die Tetrametaphosphate über. Mit Alkalisulfiden bzw. -karbonaten digeriert liefern sie stets Alkalidimetaphosphate, und genau so ver-

halten sich die aus ihnen dargestellten Doppelsalze, welche durch das Verhältnis der Metallatome aufs deutlichste charakterisiert sind. GLATZEL untersuchte ferner folgende Tetrametaphosphate; a) wasserfreie: $Cd_2P_4O_{12}$ — $Pb_2P_4O_{12}$ — $Bi_4P_{12}O_{36}$ — $Tl_4P_4O_{12}$ — $Cu_2P_4O_{12}$ — $Fe_2P_{12}O_{36}$ — $Zn_2P_4O_{12}$ — $Mn_2P_4O_{12}$ — $Ni_2P_4O_{12}$ — $Mg_2P_4O_{12}$ — $Ba_2P_4O_{12}$ — $Ca_2P_4O_{12}$; — b) wasserhaltige: $K_4P_4O_{12},4H_2O$ — $Na_4P_4O_{12},4H_2O$ — $(NH_4)_4P_4O_{12},4H_2O$ — $Ba_2P_4O_{12},8H_2O$ — $Sr_2P_4O_{12},8H_2O$ — $Ca_2P_4O_{12},8H_2O$ — $Mg_2P_4O_{12},10H_2O$ — $Fe_2P_4O_{12},10H_2O$ — $Zn_2P_4O_{12},10H_2O$, — $Ni_2P_4O_{12},12H_2O$, — $Cu_2P_4O_{12},8H_2O$ — $Pb_2P_4O_{12},8H_2O$ — $Tl_4P_4O_{12},4H_2O$ — $Cd_2P_4O_{12},10H_2O$ — $Bi_4P_{12}O_{36},12H_2O$; c) Doppelsalze: $KNa_3P_4O_{12},10H_2O$ — $K_3NaP_4O_{12},12H_2O$ — $(NH_4)_3KP_4O_{12},12H_2O$ — $(NH_4)K_3P_4O_{12},12H_2O$ — $(NH_4)_3NaP_4O_{12},12H_2O$ und $(NH_4)Na_3P_4O_{12},10H_2O$. Die charakteristischen Eigenschaften der Tetrametaphosphate bestehen nach GLATZEL darin, daß ihre wasserfreien Salze fast durchweg deutlich kristallisiert und in W. ganz unl. sind, auch von Säuren — außer von konz. H_2SO_4 — nur schwierig angegriffen werden. Die wasserhaltigen Verbb. sowie die Alkalidoppelsalze treten ebenfalls kristallisiert oder ausnahmsweise als Ndd. auf und lösen sich, wenn auch schwierig, in W., worin sie mit der Mehrzahl der wasserhaltigen Dimetaphosphate übereinstimmen; dagegen lassen sich die Alkalitetrametaphosphate leicht von den gleichen Dimetaphosphaten durch ihr Verhalten gegen $AgNO_3$ unterscheiden, indem jene selbst in verdünnten Lsgg. sofort einen weißen Nd. liefern, diese dagegen nach einiger Zeit Kristalle des Silbersalzes geben. Andere Doppelsalze, als die angeführten, zu erhalten, gelang GLATZEL nicht, indem stets das einfache Tetrametaphosphat des betr. Metalls gebildet wurde, sobald die Lsg. eines Baryum-, Magnesium-, Nickelsalzes zu der eines einfachen Alkalitetrametaphosphates oder auch der Doppelsalze hinzugefügt wurde. Ebensowenig lassen sich weder von Dimetaphosphaten noch von Tetrametaphosphaten Salze darstellen, in denen drei verschiedene Metalle enthalten sind.

L. JAWEIN u. A. THILLOT (*Ber.* 22, (1889) 654) versuchten, das Mol.-Gew. einiger Metaphosphate zu ermitteln und bestimmten die Erstarrungstemperatur von Lsgg. des Natrium- und Ammoniumdimetaphosphats, des Natriumtrimetaphosphats und des Natriumhexametaphosphats. Aus den gefundenen Mol.-Gewichten wäre der Schluß zu ziehen, daß dasjenige des Trimetaphosphats zu dem des Hexametaphosphats sich wie 1 : 4 und nicht wie 1 : 3 verhalte, und daß die Di- und Trimetaphosphate ein und dasselbe Mol.-Gew. besitzen, das der Formel $MePO_3$ entspricht, unter der Voraussetzung, daß die Konstante 19 richtig gewählt ist.

G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 6, (1890) 122) wies zuerst darauf hin, daß in der Reihe der Metaphosphate sowohl Polymerie als auch Metamerie vorkommen könne; er zeigte, daß das Natriumtrimetaphosphat von FLEITMANN u. HENNEBERG nicht rein ist, sondern noch mit dem Natriumsalz einer anderen Metaphosphorsäure verunreinigt ist, welches mit dem Hexametaphosphat nicht übereinstimmt, sondern als Salz einer unbekannten Säure zu betrachten ist. TAMMANN bewies, daß die Lsgg. von Kaliumnatriumdimetaphosphat, das einmal aus $Na_2(PO_3)_2$ und KCl, das andere Mal aus $K_2(PO_3)_2$ und NaCl dargestellt worden war, identisch sind, und daß ihre molekularen Leitvermögen gleich und fast gleich der Summe der Leitvermögen von $Na_2(PO_3)_2$ und $K_2(PO_3)_2$ sind. Da an den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen der Di- und Trimetaphosphate der quantitative Nachweis geführt wurde, daß die in Frage kommenden Ionen wirklich die Metallatome einerseits und andererseits die Ionen $(PO_3)_2$ und $(PO_3)_3$ sind, schließt TAMMANN, daß die Doppel-

salze FLEITMANNS als Molekularverbindungen zu betrachten sind; demgemäß wäre die Formel des Kaliumnatriumdimetaphosphats $K_2(PO_3)_2,Na_2(PO_3)_2$ zu schreiben. In Lsgg. existiert nach TAMMANN keines der FLEITMANN'schen Doppelsalze und daher sind die von FLEITMANN gegebenen Formeln der Di- und Trimetaphosphate in keiner Weise begründet. Aus den Bestimmungen des Leitvermögens, der Temperaturkoeffizienten und der Gefrierpunktserniedrigung von Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Silberdimetaphosphat, sowie von Natrium-, Kalium- und Silbertrimetaphosphat geht hervor, daß die Gleichung von ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 631) für die Di- und Trimetaphosphate nur dann erfüllt wird, wenn die bisher den Salzen erteilten Formeln vertauscht, die Formel der Dimetaphosphate $3M(PO_3)_3$ und die der Trimetaphosphate $2M(PO_3)_2$ geschrieben werden. TAMMANN zeigte ferner, daß das „GRAHAM'sche Salz", nach FLEITMANN Natriumhexametaphosphat, kein einheitlicher Stoff ist, sondern ein Gemenge aus einem Hexametaphosphat $6Na(PO_3)_6$ und zwei anderen, wahrscheinlich ebenfalls Hexametaphosphaten, $5Na(Na(PO_3)_6)$ und $4Na(Na_2(PO_3)_6)$ darstellt, und daß beim Eingießen einer Lsg. des „GRAHAM'schen Salzes" in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. ein kristallinisches Silbersalz und eine terpentinartige schwere Fl. entstehen. Das terpentinartige Salz ist als ein Gemenge der Salze $Ag_4Na_2(PO_3)_6$ und $Ag_5Na(PO_3)_6$ zu betrachten; das kristallinische Salz gibt, mit NaCl zersetzt, ein sll. Natriumsalz, wahrscheinlich $6Na(PO_3)_6$, das in den gemessenen Lsgg. wahrscheinlich nur in 4 Ionen: 3Na und $(Na_3(PO_3)_6)$ zerfallen war; auch die gewöhnliche Metaphosphorsäure, durch Entwässern und Glühen von H_3PO_4 erhalten, ist nach TAMMANN ein Gemisch mehrerer, verschiedener Säuren, da das Leitvermögen des durch Neutralisation erhaltenen Natriumsalzes von dem des „GRAHAM'schen Salzes" und dem des $6Na(PO_3)_6$ sehr bedeutend abweicht. Zu den Hexametaphosphaten rechnet TAMMANN noch zwei Salze, denen wahrscheinlich die Formeln $2K(Na_4(PO_3)_6)$ und $2Na(Na_4(PO_3)_6)$ zukommen, und die nur in 3 Ionen zerfallen können. Den unl. Natriummetaphosphaten, welche man aus $(NH_4)NaHPO_4$ oder aus dem Hexametaphosphat erhält, sind, da ihr Verhalten gegen $AgNO_3$-Lsg. und gegen KCl oder NaCl die Identität der Säure in diesen Salzen ausschließt, nach TAMMANN verschiedene Formeln zu erteilen. TAMMANN erhielt also Lsgg., in denen folgende Natriummetaphosphate existierten: $2Na(PO_3)_2$, FLEITMANN u. HENNEBERGS Trimetaphosphate; $3Na(PO_3)_3$, FLEITMANNS Dimetaphosphate; $6Na(PO_3)_6$; $2Na(Na_4(PO_3)_6)$; $2K(Na_4(PO_3)_6)$; $2K(Ag_4(PO_3)_6)$; $4Na(Na_2(PO_3)_6)$; $Ag_4Na_2(PO_3)_6$; $5Na(Na(PO_3)_6)$; $Ag_5Na(PO_3)_6$; $(NH_4)_5Na(PO_3)_6$.

In seiner zweiten Arbeit hat TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 417) die Vertauschung der Namen Di- und Trimetaphosphat zur Vermeidung unnützer Verwechslungen unterlassen und die von FLEITMANN eingeführte Nomenklatur weiter benutzt. Nach diesen neuen Untersuchungen ergeben die Dimetaphosphate von Cu, Mn, Zn und Co bei der Umsetzung wieder Dimetaphosphate; durch Behandeln der Metaphosphate von Bi, Pb, Ba, Cd und Ag mit Lsgg. von Na_2S bzw. Na_2SO_4 wird FLEITMANNS Natriumtetrametaphosphat, das nach TAMMANN aber zu den Hexametaphosphaten gehört, erhalten; nach Zusammenschmelzen ihrer Salze mit H_3PO_4 und Umsetzung der gebildeten Verbb. mit Alkalisulfiden geben die Metalle kleinen Atomgewichts (Mn, Co, Cu und Zn) Dimetaphosphate, während die Metalle mit größeren Atomgewichten (Ag, Cd, Ba, Pb und Bi) Hexametaphosphate geben. Daß die aus dem Kupfer-, Mangan-, Zink- und Kobaltmetaphosphat durch Umsetzung mit Na_2S dargestellten Natriumdimetaphosphate wirklich die Salze einer und derselben Säure sind, beweist ihr gleicher

Wassergehalt, ihr gleiches chemisches Verhalten und die Identität der Leitfähigkeit ihrer Lsgg. Durch Untersuchung folgender Dimetaphosphate: $Na_2(PO_3)_2.2H_2O$ — $K_2(PO_3)_2.H_2O$ — $(NH_4)_2(PO_3)_2$ — $Ag_2(PO_3)_2$ — $Pb(PO_3)_2$, $2H_2O$ — $Ba(PO_3)_2.2H_2O$ — $Ca(PO_3)_2.2H_2O$ — $Cu(PO_3)_2.4H_2O$ — $Zn(PO_3)_2$, $4H_2O$ — $Mn(PO_3)_2.4H_2O$ und $2Mg(PO_3)_2,9H_2O$ wurden die Resultate FLEITMANNS bestätigt, mit Ausnahme der Tatsache, daß Bleidimetaphosphat, das nach FLEITMANN wasserfrei ist, mit 2 Mol. H_2O erhalten wurde. Während man beim Zusatz von Metallsalzlösungen zu Natriumdimetaphosphat im allgemeinen natriumfreie Dimetaphosphate erhält, geben die Kobalt- und Nickelsalze auch bei Anwendung eines großen Überschusses immer nur Doppelsalze, von denen TAMMANN bei Verwendung von 3 Äqu. $NiCl_2$ und $CoCl_2$ auf 1 Äqu. Natriumdimetaphosphat $Na_2O,NiO.P_2O_5,H_2O$ und $Na_2O.CoO.P_2O_5.H_2O$ erhielt. Von Trimetaphosphaten hat TAMMANN mit C. KLEMM folgende untersucht: $K_3(PO_3)_3$ — $Mn_3[(PO_3)_3]_2.9H_2O$ — $Co_3[(PO_3)_3]_2,9H_2O$ — $Zn_3[(PO_3)_3]_2.9H_2O$ — $Cu_3[(PO_3)_3]_2.9H_2O$ — $Na_2Ni_2[(PO_3)_3]_2,9H_2O$; außerdem wurde gefunden, daß das Natriumsalz sowohl aus der Schmelze von NaH_2PO_4 als auch aus $(NH_4)NaHPO_4$ erhalten wird; in letzterem Falle ist es direkt nicht rein, kann aber durch Überführung in das Baryumsalz und dessen Zers. mit Na_2SO_4 leicht gereinigt werden. Betr. die Metaphosphorsäure findet TAMMANN, daß die beim Erhitzen von H_3PO_4 zurückbleibende feste Metaphosphorsäure weniger W. enthält, als der Formel entspricht; hat beim Eindampfen einer Lsg. von H_3PO_4 der Rückstand die Zus. der HPO_3 erreicht, so tritt kein Merkmal auf, das dieses anzeigt, sondern es verdampft wie vor der Erreichung jener Zus. mehr W., als dem sich verflüchtigenden P_2O_5 entspricht. Ist die H_3PO_4 so stark entwässert, daß sie glasig erstarrt, so löst sie sich unter Knistern in W.; diese wss. Lösung gibt beim Übersättigen mit KOH einen kristallinischen Nd., der etwa $^1/_{10}$ des in der Lsg. verbleibenden Salzes beträgt; nach Zusatz von A. scheidet sich aus der Lsg. nichts mehr aus. Die Lsgg. der nicht glasig erstarrenden Massen geben mit überschüssiger KOH keine Fällung, auch beim Zusatz von A. scheidet die Lsg. kein festes Salz, sondern nur eine konzentrierte Lsg. ab. Demnach enthalten die Lsgg. jener Massen mit weniger W., als der Metaphosphorsäure entspricht, zwei Säuren: das Kaliumsalz der einen unterscheidet sich von dem der anderen durch seine Schwerlöslichkeit in KOH. Je größer der Wasserverlust des Prod. war, um so mehr β-Metaphosphorsäure, deren Kaliumsalz in KOH unl. ist, hat sich gebildet. Die Salze der β-Metaphosphorsäure sind in wss. Lsg. beständiger als die der α-Metaphosphorsäure, die vielleicht mit der Hexametaphosphorsäure identisch ist. Die Salze beider Säuren, von denen Kalium-, Natrium- und Ammonium-β-Metaphosphat näher untersucht wurden, sind außerordentlich ll.; die der β-Metaphosphorsäure können durch Kristallisation von denen der α-Metaphosphorsäure getrennt werden. Da sich auch aus zerflossenem P_2O_5 Kalium-β-Metaphosphat darstellen läßt, darf man die feste Metaphosphorsäure als ein Gemenge von α-Metaphosphorsäure und P_2O_5 betrachten. Die drei beschriebenen Salze sind wahrscheinlich die Salze einer und derselben Metaphosphorsäure; sie sind dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Kupferlösung einen Nd. geben, der die Zus. eines Pyrophosphats hat und mit Na_2S Natriumpyrophosphat liefert. Das ll. Natriumsalz GRAHAMS, nach FLEITMANN $(NaPO_3)_6$, erwies sich wieder als nicht einheitlicher Stoff (s. o.). Aus dem swl. Kaliummetaphosphat wurde durch die äqu. Menge $AgNO_3$-Lsg. das Salz $K_2Ag_4(PO_3)_6,H_2O$, durch gesättigte $SrCl_2$-Lsg. das Salz $3K_2Sr_2(PO_3)_6,4H_2O$ erhalten. $K_2Ag_4(PO_3)_6,H_2O$

wird durch NaCl und ebenso $3K_2Sr_2(PO_3)_6,4H_2O$ durch Na_2SO_4 in das kautschukartige Dikaliumtetranatriumhexaphosphat verwandelt, das nach dem Schmelzen die Zus. $2K(Na_4(PO_3)_6)$ besitzt und ebenso aus dem swl. Kaliummetaphosphat direkt durch Behandlung mit NaCl-Lsg. dargestellt werden kann. Ein Salz der Formel $K_5Na(PO_3)_6$ existiert nicht. Aus den unl., zuerst von MADDRELL durch Zusammenschmelzen von Salz und H_3PO_4 erhaltenen Metaphosphaten des Ag, Cd, Ba, Pb und Bi bilden sich beim Behandeln mit überschüssigen Na_2S-Lsgg. elastische Massen, die das gleiche Verhalten wie $2K(Na_4(PO_3)_6)$ zeigen und als Dinatriumtetranatriummetaphosphat anzusprechen sind. Aus dem Leitungsvermögen der beiden Salze ergibt sich, daß offenbar nicht allen Natriumatomen die Fähigkeit zukommt, sich in sehr verdünnten Lsgg. in Ionen zu verwandeln; vier Natriumatome sind fester an das negative Radikal gebunden, als die zwei anderen Natrium- bzw. Kaliumatome; die Salze sind daher als Salze einer und derselben Säure $2H(Na_4(PO_3)_6)$, nicht als Doppelsalze im gewöhnlichen Sinne, sondern als Salze einer neuen komplexen Säure, die Na im negativen Ion enthält, zu betrachten. Beim langsamen Entwässern von LiH_2PO_4 bildet sich ein kristallinisches, in W. unl. Lithiummetaphosphat, das in seinem chemischen Verhalten den Natriummetaphosphaten durchaus unähnlich ist, aber vollkommene Analogie mit dem unl. Kaliummetaphosphat zeigt. Aus diesem Salz erhielten TAMMANN u. WEIDEMANN durch Behandlung mit Ammonium-, Kalium- und Natriumsalzen Doppelsalze von der Zus. $(NH_4)_2Li(PO_3)_3,4H_2O$, $K_2Li(PO_3)_3,2H_2O$, $LiNa_2(PO_3)_3,3H_2O$. Letzteres Salz stimmt in allen seinen Eigenschaften mit $2K(Na_4(PO_3)_6)$ überein und ist daher als $2Li(Na_4(PO_3)_6)$ und Salz der Di-tetranatriumhexametaphosphorsäure zu betrachten. Bei der Einw. von Lsgg. der Salze von alkal. Erden ($CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$) oder Schwermetallen ($NiSO_4$, $CoSO_4$, $CuSO_4$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$) auf unl. Lithiummetaphosphat konnte kein erheblicher Austausch von Li gegen andere Metalle beobachtet werden. Beim Erhitzen des Ammoniumdimetaphosphats FLEITMANNS wurde zwischen 200° und 250° eine molekulare Umwandlung beobachtet: es bildet sich ein swl. Ammoniummetaphosphat, das von TAMMANN als Dekametaphosphat angesprochen wird, da es bei der Behandlung mit $SrCl_2$, $MnSO_4$, $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ in Salze der Zus. $Sr_5(PO_3)_{10},13H_2O$, $Mn_5(PO_3)_{10},12H_2O$, $Ag_{10}(PO_3)_{10},8H_2O$ und $Pb_5(PO_3)_{10},6H_2O$ übergeführt wird. Eine wesentliche Stütze findet diese Auffassung in der Tatsache, daß aus dem swl. Ammoniummetaphosphat bei der Einw. von KOH ein Salz der Formel $(NH_4)K_9(PO_3)_{10},10H_2O$ entsteht; durch NaCl, LiCl, NaOH und LiOH werden hingegen nicht analoge Substitutionsprodukte gebildet, sondern die Substitution geht unter Zerfall eines Mol. Ammoniumdekametaphosphat in zwei Mol. Pentametaphosphat vor sich; wirken KOH oder NaOH aber bei 90° bis 100° ein, so entweicht das gesamte NH_3 und es resultiert ein Gemenge von Pyro- und Orthophosphat. Beim Kochen mit W. zerfällt das swl. Ammoniumdekametaphosphat in 2 Mol. Pentametaphosphat, aus dessen Lsg. TAMMANN u. GRÜNERWALD auf Zusatz von KBr das Salz $K_4(NH_4)(PO_3)_5,6H_2O$, und auf Zusatz von NaBr und LiCl analog zusammengesetzte Natrium- und Lithiumammoniummetaphosphate gewannen. Aus dem molekularen Leitvermögen geht hervor, daß die vier Salze nicht als Salze einer und derselben Säure $4H((NH_4)(PO_3)_5)$ betrachtet werden können, sondern daß ihnen die Formeln $(NH_4)(K_4(PO_3)_5)$, $(NH_4)((NH_4)_4(PO_3)_5)$, $(NH_4)(Na_4(PO_3)_5)$ und $(NH_4)(Li_4(PO_3)_5)$ zukommen. Wird bald nach der Darst. des Dekaammoniummetaphosphats eine Lsg. des Salzes in h. W. in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. gegossen, so fällt Silbermetaphosphat, $2AgPO_3,H_2O$ als weißer

pulveriger Nd. aus, der bei der Behandlung mit einer überschüssigen Lsg. von $(NH_4)((NH_4)_4(PO_3)_5)$ zuerst eine zähe Masse bildet, die sich im Überschusse des Ammoniumsalzes löst und swl. $Ag_4((NH_4)(PO_3)_5),2H_2O$ abscheidet; $2AgPO_3,H_2O$ bildet bei der Einw. von KBr ein kristallisierendes Kaliummetaphosphat, $KPO_3,3H_2O$, das weder in seinen Reaktionen, noch in seinem Wassergehalte mit einem der bekannten Kaliummetaphosphate übereinstimmt und mit $AgNO_3$ keinen Nd. bildet. Das entsprechende Natriumsalz wurde nur als zähe, nicht kristallisierende Fl. erhalten. Bei der B. des Salzes ist nach TAMMANN eine Umwandlung im negativen Komplex vor sich gegangen. Wird Dekaammoniummetaphosphat nach einmonatlicher Aufbewahrung in h. W. gelöst und in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. gegossen, so entsteht im Filtrate von $2AgPO_3,H_2O$ auf Zusatz von A. oder beim Erwärmen das wasserfreie Salz $AgPO_3$, das, mit NaBr zerlegt, in kristallisierendes $NaPO_3,H_2O$ und mit KBr in kristallisierendes $3KPO_3,2H_2O$ übergeht. Bei der Darst. des Natriumtrimetaphosphats bildet sich in wechselnden Mengen MADDRELLS unl. Natriummetaphosphat, das beim Behandeln mit Lsgg. von KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$, $NiCl_2$ und $CoCl_2$ Natrium nur zum Teil gegen andere Metalle austauscht; bei der Einw. von KCl bildet sich vermutlich schließlich $2KPO_3,3H_2O$, bei der Einw. von NH_4Cl ein Metaphosphat von der Zus. $10(NH_4)PO_3,12H_2O$, bei der Einw. von $MgCl_2$ ein gewiß nicht homogenes Prod. von der Zus. $Na_3Mg(PO_3)_5,5H_2O$, bei der Einw. von $MnCl_2$ ein Prod. von der Zus. $NaMn(PO_3)_3,3H_2O$, wahrscheinlich ein Gemenge von manganreicherem Metaphosphat und Natriummetaphosphat, das bei längerer Einw. von $MnCl_2$ noch Na gegen Mn austauschen würde; auch bei der Behandlung mit $NiCl_2$ und $CoCl_2$ entsteht nach 12 Wochen noch kein homogenes Endprodukt; das bei dreimonatlicher Behandlung mit $AgNO_3$ entstehende $AgPO_3,11NaPO_3$ nimmt bei weiterer Einwirkung von $AgNO_3$ noch Ag auf. Ein zweites unlösliches Natriummetaphosphat bildet sich besonders bei der langsamen Entwässerung von NaH_2PO_4; es bildet ein durchweg aus gut ausgebildeten Kristallen bestehendes Pulver, das bei der Einw. von NH_4Cl in $10(NH_4)PO_3,12H_2O$ und bei der Einw. von KCl in KPO_3,H_2O übergeht; letzteres erleidet beim Trocknen eine molekulare Umwandlung, da es nach dem Trocknen bei 60° und Befeuchten mit W. in $2KPO_3,H_2O$ übergeht. Beim Zusammenschmelzen von 1 Gramm-Mol. $(NH_4)NaHPO_4,4H_2O$ mit 1 Gramm-Mol. der Sulfate von Mg, Mn, Co, Ni und Zn entstehen nach TAMMANN u. HOLLANDER Oktometaphosphate der Zus. $M_3^{II}Na_2(PO_3)_8$, während bei Anwendung von $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $CuSO_4$ Pyrophosphate von der Zus. $Na_4Ba_4(P_2O_7)_3$, $Na_2PbP_2O_7$ und $Cu_2P_2O_7$ mit einem Gehalte von 1% Na gebildet werden. Die Oktometaphosphate kristallisieren im regulären System, sind unl. in Säuren, werden nur von konz. H_2SO_4 aufgeschlossen und sind viel weniger reaktionsfähig, als die von MADDRELL zuerst dargestellten und von FLEITMANN analysierten und als Dimetaphosphate betrachteten Salze. Ihres ganz besonderen chemischen Verhaltens wegen sind diese Salze nicht als Doppelsalze zweier Verbb. $M_3^{II}(PO_3)_6$ und $Na_2(PO_3)_2$, sondern als Salze einer komplexen Säure, der Oktometaphosphorsäure, aufzufassen; ob das zweiwertige Metall oder das Na fester an den Metaphosphorsäurerest gebunden ist, konnte nicht entschieden werden. Nach TAMMANNS Untersuchungen können also die von FLEITMANN aufgestellten Formeln bis auf die des Hexametaphosphats nicht mehr bestehen bleiben und folgende Reihen von Metaphosphaten sind zu unterscheiden:

a) Reihen, deren Konstitution bekannt ist:

1. Dimetaphosphate, $M_2^I(PO_3)_2$, Trimetaphosphate von FLEITMANN u. HENNEBERG.

2. Trimetaphosphate, $M_3^I(PO_3)_3$, Dimetaphosphate von FLEITMANN.

Für beide Salzreihen scheinen Glieder mit allen nur möglichen positiven Ionen existieren zu können; ferner sind zahlreiche Doppelsalze von Alkalimetaphosphaten mit Metaphosphaten anderer Metalle bekannt.

3. Tetrametaphosphate. Bekannt ist nur das von FLEITMANN dargestellte Salz $Na_2Cu(PO_3)_4$.

4. Pentametaphosphate: $(NH_4)(K_4(PO_3)_5),6H_2O$; $(NH_4)((NH_4)_4(PO_3)_5)$; $(NH_4)(Na_4(PO_3)_5)$; $(NH_4)(Li_4(PO_3)_5)$.

5. Hexametaphosphate aus dem l. Natriummetaphosphat GRAHAMS; nicht kristallisierbar; bekannt die Natrium- und Silbersalze; Formel: $M^I_6(PO_3)_6$.

6. Hexametaphosphate. Die l. Kalium-, Natrium- und Lithiumsalze der Säure $2H(Na_4(PO_3)_6)$ und die beiden unl. Salze $K_2Ag_4(PO_3)_6,H_2O$ und $3K_2Sr_2(PO_3)_6,4H_2O$.

7. Oktometaphosphate. Durch Zusammenschmelzen von $MgSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$ und $ZnSO_4$ mit Natriummetaphosphat. Formel: $Na_2M_3^{II}(PO_3)_8$.

8. Dekametaphosphate: Ammoniumdekametaphosphat, $(NH_4)K_9(PO_3)_{10}$, $10H_2O$, ferner die Dekametaphosphate von Sr, Mn, Ag und Pb.

9. Tetrakaidekametaphosphate. Ein von GREGORY (*Ann.* **54**, (1844) 94) dargestelltes Salz der Formel: $Na_2Mg_6(PO_3)_{14}$.

b) Reihen, deren Formeln noch nicht bestimmt sind:

1. Die wasserfreien unl. Metaphosphate von Cu, Mn, Co und Zn.

2. Die wasserfreien unl. Metaphosphate von Pb, Bi, Ba, Cd und Ag.

3. und 4. Zwei verschiedene unl. Natriummetaphosphate, von denen eines kristallisiert.

5. Die l. kristallisierbaren Metaphosphate des K, Na und NH_4 aus der glasigen Metaphosphorsäure.

6. Die in k. W. unl. Salze $(NH_4)_2Li(PO_3)_3,4H_2O$ und $K_2Li(PO_3)_3,2H_2O$.

7. Eine Reihe l. Metaphosphate, von denen das kristallisierende Kaliumsalz die Zus. $KPO_3,3H_2O$ hat.

8. Eine Reihe l., kristallisierender Metaphosphate, von der die Salze $NaPO_3,H_2O$ und $3KPO_3,2H_2O$ bekannt sind. —

Nachdem G. v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* **5**, 639; *C.-B.* **1892** II, 1046) nachgewiesen hatte, daß sich Lsgg. des glasigen Natriummetaphosphats ($Na_6P_6O_{18}$) beim Aufbewahren allmählich unter B. von Pyrophosphat zersetzen und auch das terpentinartige Calciumhexametaphosphat auf Zusatz von CaO allmählich in normales Pyrophosphat umgewandelt wird, zeigte HUGO LÜDERT (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 15; *C.-B.* **1893** II, 736), daß das gewöhnliche Phosphorsalz nicht ohne weiteres zur Darst. hexametaphosphorsaurer Salze zu verwenden ist, sondern daß man Natriumhexametaphosphat besser durch Schmelzen von $Na_2H_2P_2O_7,6H_2O$ darstellt. Nach LÜDERT ist eine charakteristische Eigenschaft der Hexametaphosphorsäure die, daß sie die Fähigkeit besitzt, Salze zu bilden, welche in feuchtem Zustande die Konsistenz eines zähen, dickflüssigen und klebrigen Öles haben und beim Trocknen zu einem durchsichtigen Glase erstarren; eine Reihe von Salzen aber fallen auch in Form flockiger Ndd. aus und bilden nach dem Trocknen amorphe Pulver. Diese Verschiedenheit unter Salzen derselben Säure scheint nach LÜDERT mit ihrer Wasserlöslichkeit im Zusammenhang zu stehen, denn während die Verbb. der zuletzt erwähnten Art auch in frisch gefälltem Zustande in W. so gut wie unl. sind, zeigen einige der ölartigen Salze einen so hohen Grad von

Löslichkeit, daß ihre Darst. überhaupt nur mit der größten Vorsicht zu erzielen ist; sämtliche Versuche, Salze dieser Modifikation in kristallinischer Form zu erhalten, blieben ohne jeglichen Erfolg. Den von LÜDERT dargestellten Hexametaphosphaten — a) Salze in Gestalt flockiger Ndd.: $Ag_6P_6O_{18}$, $Pb_3P_6O_{18}$, $Ba_3P_6O_{18}$, $Sr_3P_6O_{18}$, $Hg_6P_6O_{18}$; b) Salze in Gestalt gallertartiger Abscheidungen: $Cu_3P_6O_{18}$, $Ca_3P_6O_{18}$, $Mn_3P_6O_{18}$, $Fe_3P_6O_{18}$, $Ni_3P_6O_{18}$, $Hg_3P_6O_{18}$ (Wassergehalt wurde nicht bestimmt) — kommt die Eigenschaft zu, daß sie, frisch gefällt, in einem Überschusse von Natriumhexametaphosphat l. sind, woraus zu schließen ist, daß eine B. von Doppelsalzen vor sich geht. Als Beweise dafür, daß die diesen Salzen zugrunde liegende Säure Hexametaphosphorsäure ist, gibt LÜDERT folgendes an: es ist kein Grund vorhanden, höhere Polymere der Metaphosphorsäure als $H_6P_6O_{18}$ anzunehmen; der ersten Modifikation können diese Salze nicht angehören, da diese Säure keine Doppelsalze zu bilden vermag; die Salze der zweiten, dritten und vierten Modifikation sind durch ihre Kristallisationsfähigkeit und ihre Entstehungsweise unterschieden und Verbb. der fünften Modifikation sind nicht bekannt. [Vgl. dagegen TAMMANN, GUTBIER.] Daß die neuen Salze Metaphosphate sind, geht daraus hervor, daß in ihnen stets das Verhältnis von Säure zu Base = 1 : 1 ist und daß die freie Säure, die aus dem Silbersalze durch H_2S in Lsg. erhalten werden kann, Eiweiß zum Gerinnen bringt. Daß alle diese Salze — die sich durch ihre Unfähigkeit, in kristallinischer Form aufzutreten, indirekt von allen anderen Metaphosphaten unterscheiden — trotz der Tatsache, daß die einen als flockige Ndd., die anderen als ölige Abscheidungen erhalten werden, Abkömmlinge einer und derselben Säure sind, geht nach LÜDERT daraus hervor, daß Proben beider Arten nach dem Trocknen bei 100° bis 150° Pulver bilden, die auch bei dieser Temp. scheinbar noch W. zurückhalten und beim Schmelzen in amorphe, durchsichtige, teils gefärbte, teils ungefärbte Gläser übergehen.

Nach BERTHELOT u. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **124**, 265; *C.-B.* **1897** I, 536; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, 204; *C.-B.* **1897** II, 15) existieren wenigstens zwei, wahrscheinlich aber drei verschiedene Zustände des Natriummetaphosphates, da das durch Schmelzen erhaltene glasige Salz in Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. — vorausgesetzt, daß weder Alkali noch Säure hinzugefügt wird — relativ beständig ist, während das bei 280° entwässerte Salz viel schneller umgewandelt wird; schon die Lsg. in Eiswasser bewirkt, daß 45% derselben umgewandelt werden; ist das Salz einmal gelöst, so findet die Umwandlung langsamer statt, indessen immer noch schneller als die des glasigen Metaphosphates.

Nach G. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, 369; *C.-B.* **1900** II, 519) erscheint die Annahme einer Hexametaphosphorsäure im GRAHAM'schen Salze trotz der Existenz des Salzes $(NH_4)_5NaP_6O_{18}$ noch nicht als genügend begründet; es bedürfe weiter der Bestätigung, ob in dem unl. Natriummetaphosphat wirklich Monometaphosphorsäure vorliege, und es sei im Gegensatze zu TAMMANN noch nicht angebracht, die früher übliche Art der Formulierung auf Grund der neueren Anschauungen aufzugeben. v. KNORRE untersuchte zunächst das Natriumtrimetaphosphat $Na_3P_3O_9,6H_2O$ und kommt entgegen TAMMANN zu der Ansicht, daß die Verunreinigung des Salzes nicht, wie TAMMANN annahm, ein neues Natriummetaphosphat, sondern nur saures Natriumpyrophosphat oder eventuell auch Hexametaphosphat ist; er schlägt daher die Reinigung über das Bleitrimetaphosphat vor, um zu reinem Natriumtrimetaphosphat zu gelangen, das er auch durch Erhitzen

von $Na_4P_2O_7$ und NH_4Cl auf 296° oder von $Na_2HPO_4,12H_2O$ und $(NH_4)NO_3$ auf 300° erhielt. Aus der Leitfähigkeit des Salzes geht hervor, daß die dem Salze zugrunde liegende Säure dreibasisch ist. Versuche über die Darst. von Trimetaphosphaten gaben gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FLEITMANN u. HENNEBERG sowie LINDBOOM; neu wurde das Doppelsalz $NaCaP_3O_9,2H_2O$ erhalten. Bei dem Studium der Zers. von $(NH_4)NaHPO_4,4H_2O$ und von NaH_2PO_4,H_2O durch Erhitzen fand v. KNORRE, daß das erstere Salz bereits bei 200° in $Na_2H_2P_2O_7$ übergeht und bei 280° bereits erhebliche Mengen von unl. Natriummonometaphosphat, dessen B. bei etwa 245° beginnt, nachzuweisen sind, während die B. des l. Natriumtrimetaphosphats bei etwa 240° liegt; die Hauptmenge des bei 310° erhaltenen Rückstandes bestand aus dem unl. Monometaphosphat, doch ließen sich mit k. W. auch noch $Na_2H_2P_2O_7$ und $Na_3P_3O_{18}$ ausziehen. Ähnlich verhält sich NaH_2PO_4,H_2O, das bis zu 240° nur in $Na_2H_2P_2O_7$ übergeht, bei höherer Temp. aber neben unl. Metaphosphat mehr oder weniger l. Trimetaphosphat bildet. Beim Erhitzen von $(NH_4)_2HPO_4$ erhielt v. KNORRE bei 155° als Rückstand am oberen Rande der Schale $(NH_4)H_2PO_4$ und am Boden der Schale geschmolzenes $(NH_4)_2H_2P_2O_7$; auch Trimetaphosphat ließ sich darin nachweisen, was in der bei 166° erhaltenen Masse nur in Spuren gelang. Die B. von unl. Ammoniummetaphosphat konnte er weder auf diesem Wege, noch beim Eindampfen von Ammoniumsalzen mit überschüssiger H_3PO_4 nachweisen. Durch die Untersuchung des unl. Natriummetaphosphats wird v. KNORRE schließlich zu der Ansicht geführt, daß kein stichhaltiger Grund dafür vorliegt, mit TAMMANN die Existenz verschiedener unl. Natriummetaphosphate anzunehmen, da auch beim Erhitzen von H_3PO_4 mit $NaNO_3$ zunächst NaH_2PO_4 entsteht, also dieselben Bedingungen gegeben sind, wie beim direkten Erhitzen von NaH_2PO_4 oder von Phosphorsalz.

ARTUR WIESLER (*Z. anorg. Chem.* 28, 177; *C.-B.* **1901** II, 1141) wies nach, daß zwei Präparate von Natriumtrimetaphosphat, von denen das eine nach LINDBOOM durch Erhitzen von $(NH_4)NaHPO_4,4H_2O$, das andere nach v. KNORRE durch Erhitzen von $Na_2HPO_4,12H_2O$ mit NH_4NO_3 dargestellt worden war, übereinstimmende Leitfähigkeit besaßen, und daß sich aus der OSTWALD-WALDEN'schen Regel die Wertigkeit der dem Salze zugrunde liegenden Säure zu 2.76 ergibt; die Trimetaphosphorsäure ist also auch nach diesen Untersuchungen als dreiwertig anzunehmen. In wss. Lsg. wird Natriumtrimetaphosphat weder beim Erwärmen, noch beim Aufkochen verändert, denn nach WIESLER bleibt die Leitfähigkeit gleich und es tritt keine Fällung mit Magnesiamischung auf. WIESLER bestimmte ferner die Überführungszahlen des Natriumtrimetaphosphats, aus denen wieder die Annahme der Dreiwertigkeit der Trimetaphosphorsäure bestätigt wurde, und die Leitfähigkeit von $Ba_3[(PO_3)_3]_2,6H_2O$ und $Mn_3[(PO_3)_3]_2,11H_2O$, versuchte Silbertrimetaphosphat rein darzustellen und erhielt neu das Cadmiumsalz $Na_4Cd[(PO_3)_3]_2,4H_2O$; anstatt der Kupfer- und Zinktrimetaphosphate wurden die Pyrophosphate $Cu_2P_2O_7,5H_2O$ und Natriumzinkpyrophosphat erhalten. Die Lsgg. des Natriumhexametaphosphats erwiesen sich als zu unbeständig, als daß etwas über die Basizität der Säure hätte ausgesagt werden können.

F. WARSCHAUER (*Z. anorg. Chem.* **36**, 137; *C.-B.* **1903** II, 704) stellte durch physikalisch-chemische Untersuchungen der FLEITMANN'schen Dimetaphosphate des NH_4, K, Na und Li fest, daß sie auf Grund der OSTWALD-WALDEN'schen Regel als Tetrametaphosphate anzusehen sind, und konnte aus den unl. Metallsalzen dieser Reihe durch Behandeln mit H_2S die freie Säure her-

stellen, vorausgesetzt, daß sich das Salz in staubfreiem Zustande befand und die Einw. möglichst intensiv war. WARSCHAUER fand ferner, daß beim Erhitzen von H_3PO_4 mit PbO je nach dem Grade der Erwärmung zwei verschiedene Metaphosphate entstehen: das erste, beim Erhitzen bis 400° gebildete, enthält die Metaphosphorsäure in derselben Modifikation wie die Tetrametaphosphate; das zweite (FLEITMANNS Tetrametaphosphat) entsteht beim Erhitzen über 400° und nachfolgendem Schmelzen, und liefert durch Umsetzung mit Na_2S ein l. Salz, das in seiner physikalischen Beschaffenheit, seinen Rkk. sowie den Werten für das elektrische Leitvermögen am meisten Übereinstimmung mit dem bisher als Hexametaphosphat bezeichneten Salze zeigt. Wegen der geringen Beständigkeit dieses Salzes in wss. Lsg. ließ sich aus der Leitfähigkeit kein Schluß auf die Wertigkeit der in ihm enthaltenen Säure ziehen.

b) Monometaphosphorsäure. HPO_3.

Metaphosphorsäurehydrat, Phosphorglas, glasige Phosphorsäure.

I. *Bildung.* — 1. Bei der Einw. von wenig W. auf P_2O_5 unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Erst beim Kochen der Lsg. findet Umwandlung in H_3PO_4 statt. BERZELIUS. — Frisch hergestellte Lsgg. aller drei Varietäten von P_2O_5 enthalten fast ausschließlich HPO_3. H. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, 550; *C.-B.* **1903** I, 808; *Ann. Chim. Phys.* [7] **30**, 203; *C.-B.* **1903** II, 1049). — 2. Bei der Einw. von überschüssigem $POCl_3$ auf H_3PO_4 in der Wärme nach: $2H_3PO_4 + POCl_3 = 3HPO_3 + 3HCl$; bei der Einw. von überschüssiger H_3PO_4 auf PCl_5 in der Wärme; neben H_3PO_3 beim Erwärmen von PCl_3 mit H_3PO_4 nach: $3H_3PO_4 + PCl_3 = 3HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$; bei der Einw. von $POCl_3$ in der Wärme auf $H_4P_2O_7$ nach: $2H_4P_2O_7 + POCl_3 = 5HPO_3 + 3HCl$. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] 8, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 224). — 3. Beim Erhitzen von H_3PO_4 auf 316°, wobei sich als Zwischenprod. $H_4P_2O_7$ bildet. GREGORY (*Ann.* **54**, (1845) 94). MADDRELL (*Phil. Mag.* [3] **30**, (1847) 322; *J. B.* **1847/48**, 355). Die B. von HPO_3 aus H_3PO_4 erfolgt schon bei 290° bis 300°, nachdem sich $H_4P_2O_7$ bei 255° bis 260° gebildet hat. G. WATSON (*Chem. N.* **68**, 199; *C.-B.* **1893** II, 992). — 4. Neben NH_3 beim Erhitzen von feuchtem Phosphamid unter Luftabschluß oder von feuchtem Phospham nach: $HPN_2 + 3H_2O = HPO_3 + 2NH_3$. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 188; *Berzelius Jahresber.* **27**, **44**; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 255; *J. B.* **1847/48**, 585). — 5. Beim Erhitzen von $(NH_4)_2HPO_4$ (s. dieses). — 6. Bei der Einw. von HJ auf $POCl_3$. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 814; *C.-B.* **1896** I, 1092; *Ber.* **29**, Ref. 410). — 7. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von Br oder J auf H_3PO_3. G. GUSTAVSON (*N. Bull. Acad. Pétersb.* **11**, 299; *J. prakt. Chem.* **101**, 123; *Z. Chem.* **1867**, 382; *C.-B.* **1867**, 350; *J. B.* **1867**, 140). — 8. Bei der Einw. von $POCl_3$ auf Salicylsäure und alle anderen polyvalenten Säuren. H. SCHIFF (*Ann.* **163**, 229; *J. B.* **1872**, 483). — 9. Beim Erhitzen von $H_4P_2O_6$. A. JOLY (*Compt. rend.* **102**, 760; *J. B.* **1886**, 348).

II. *Darstellung.* — 1. Man dampft die wss. Lsg. von H_3PO_4 in einem Pt-Tiegel so lange ab, bis der H_2O-Gehalt des Rückstandes nicht weiter abnimmt. Mit den letzten Anteilen W. verflüchtigt sich auch Säure. Die syrupähnliche Fl. gesteht beim Erkalten zu einem wasserhellen, bei Rotglut total verdampfbaren Glase. — Wird eine konz. Lsg. von H_3PO_4 eingedampft und dabei der Punkt erreicht, bei welchem das Kochen und Spritzen plötzlich aufhört, so besteht der Rückstand aus fast reiner H_3PO_4; wird das Prod. weiter bis zum Rauchen erhitzt, so ist $H_4P_2O_7$ gebildet. Erst

durch fortgesetztes Erhitzen wird ein Prod. erhalten, das seiner Zus. nach HPO_3 darstellt. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, 417; *Ber.* **24**, Ref. 766; *C.-B.* **1892** II, 31). — 2. Man erhitzt 1 Mol. kristallisierte H_3PO_3 mit 2 At. Br im geschlossenen Rohre; die Rk. verläuft nach: $2H_3PO_3 + 2Br_2 = 2HPO_3 + 4HBr$. GUSTAVSON. — Vgl. dagegen ORDINAIRE, S. 115. — 3. Man zersetzt $NaPO_3$ in wss. Lsg. durch $Pb(CH_3CO_2)_2$ und das im W. suspendierte Pb-Salz durch H_2S. So erhält man eine Lsg., welche den auf andere Weise erhaltenen vollständig gleicht. GRAHAM.

III. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Allgemeines.* — Reine HPO_3 bildet eine weiche, klebrige, BRESCIUS (*Z. anal. Chem.* **6**, 187; *J. B.* **1867**, 145), eine weiße, fadenziehende Masse. TAMMANN. — Die glasige Säure des Handels ist Na-haltig. BRESCIUS. — Der glasigen Säure wird häufig, der größeren Härte wegen, ein Gehalt an Na_2O gegeben. Man erkennt denselben durch Behandlung mit rauchender HCl, wobei NaCl abgeschieden wird. BETTENDORFF (*Z. anal. Chem.* **27**, 24; *Ber.* **21**, Ref. 456; *J. B.* **1888**. 2535). — Analyse der Handelssäure: B. PRESCOTT (*Am. Pharm. Ass. Proc.* **1872**, 259; *J. B.* **1873**, 229).

2. *Thermisches. Bildungswärme.* — $P + 3O + H = HPO_3$ (fest) . . . + 224.88 Kal. H. GIRAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1333; *C.-B.* **1903** I, 312). — $P + 3O + H = HPO_3$ (fest) . . . + 226.61 Kal.; $P + 3O + H = HPO_3$ (gelöst) . . . + 236.37 Kal. H. GIRAN (*Compt. rend.* **136**, 550; *C.-B.* **1903** I, 808; *Ann. Chim. Phys.* [7] **30**, 203; *C.-B.* **1903** II, 1049).

Lösungswärme. — Der festen Säure in W.: + 4.63 Kal. JOLY; + 9.76 Kal. H. GIRAN.

Neutralisationswärme. — 1 g KOH, mit W. verd., gesättigt mit HPO_3: 325.4 Wärmeeinheiten; 1 g NaOH, verd., gesättigt mit HPO_3: 474.4 Wärmeeinheiten. FAVRE u. SILBERMANN (*Compt. rend.* **24**, (1847) 1081; *J. B.* **1847/48**, 52). — $2HPO_3$, aq. + NaOH aq.: 14.2 Kal., HPO_3, aq. + NaOH, aq.: 14.4 Kal., HPO_3,aq. + ½NaOH aq.: 7.3 Kal., HPO_3, aq. + NaOH, aq.: 14.4 Kal. J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, 88, 497 u. 530; *Ber.* **3**, 187 u. 593; *Z. Chem.* **1870**, 533 u. 700; *C.-B.* **1870**, 193; *J. B.* **1870**, 115). — $2HPO_3$, aq. + 2NaOH, aq.: 28750 cal. J. THOMSEN (*Pogg.* **143**, (1873) 354 u. 497; *Ber.* **4**, (1871) 308 u. 586; *J. B.* **1871**, 105). — HPO_3 (gelöst) + NaOH (gelöst): + 14.84 Kal.; HPO_3 (fest) + NaOH (fest) = $NaPO_3$ (fest) + H_2O . . . . + 63.03 Kal. H. GIRAN.

Umwandlungswärme. — Beim Übergang von HPO_3 in H_3PO_4: + 10.22 Kal. H. GIRAN.

3. *Optisches.* — Refraktionsäquivalent: 18.68. J. H. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [4] **36**, (1868) 311; *Proc. Roy. Soc.* **16**, (1867) 439; *J. B.* **1868**, 119). — Brechungsindices einer Lsg. in 8.23 Äqu. W. (D. 1.270) bei 20.5° für A: 1.3718, für D: 1.3764, für H: 1.3879, H. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 101; *Chem. N.* **21**, 114; *J. B.* **1870**, 168). — HPO_3 zeigt Doppelbrechung. A. KUNDT (*Wied. Ann.* [2] **13**, 110; *J. B.* **1881**, 140). — Verhält sich optisch wie ein Öl. C. ZAKREWSKI u. C. KRAFT (*Anz. Akad. Wiss. Krakau.* **1905**, 506; *C.-B.* **1905** II, 1771).

4. *Elektrisches Verhalten.* — Leitungsvermögen nach ARRHENIUS (*Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes, Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 265):

Beobachteter Widerstand in Ohm	t	Verhältnis der Verdd.	Verhältnis der Widerstände	Dilutions-koeffizient
1892	11.18°			
11900	13.15°	1 : 7.61	1 : 6.73	1.95
50950	10.1°	1 : 4.00	1 : 4.90	2.21

IV. *Chemisches Verhalten.* a) *Verhalten an der Luft.* — Das trockene Prod. zerfließt schnell an der Luft. BERZELIUS.

b) *Löslichkeit.* — Das trockene Prod. löst sich in W. unter Wärmeentwicklung, doch sind nach BERZELIUS erst nach einer Stunde sämtliche Flocken gelöst. — Das Hydrat zerspringt nach BERZELIUS beim Übergießen mit W. mit Heftigkeit in kleine Stücke, die in die Höhe geschleudert werden, und die Lsg. erfolgt langsam.

c) *Verhalten der wässrigen Lösung.* — In wss. Lsg. ist HPO_3 nur kurze Zeit haltbar; bei mehrtägigem Stehen und schneller beim Kochen,

besonders mit Säuren, verwandelt sie sich in H_3PO_4, nicht erst in $H_4P_2O_7$. GRAHAM. J. M. MAISCH (*Pharm. J.* [2] **3**, 278; *J. B.* **1861**, 112). — Die Umwandlungsgeschwindigkeit der HPO_3 in H_3PO_4 nimmt proportional mit der Masse der vorhandenen HPO_3 ab. Der Einfluß der Temp. ist sehr bedeutend: während die vollständige Umwandlung einer Lsg. von halbnormaler Konzentration bei 0° ca. 150 Tage in Anspruch nimmt, ist dies bei 31° in ca. 5 Tagen und bei 95° in weniger als einer Stunde der Fall. P. SABATIER (*Compt. rend.* **106**, 63; *Ber.* **21**, Ref. 125; *C.-B.* **1888**, 274; *J. B.* **1888**, 61). — Die Umwandlung geht um so schneller bei derselben Temp. vor sich, je konzentrierter die Lsg. der glasigen HPO_3 ist und je höher die Temp. bei gleichbleibender Konzentration ist. P. SABATIER (*Compt. rend.* **108**, 738; *Ber.* **22**, Ref. 286; *C.-B.* **1889** I, 666). — Starke Mineralsäuren beschleunigen die Umwandlung; schwache Säuren, wie z. B. CH_3COOH, verzögern dagegen die Rk. Ebenso wird die Umwandlung aufgehalten, wenn die HPO_3 durch starke Basen neutralisiert ist; in diesem Falle tritt bei 0° keine, bei 43.5° eine sehr geringe und erst beim fortgesetzten Kochen vollständige Umwandlung ein. Bei unvollständiger Neutralisation verläuft die Umwandlung langsamer als mit der freien, schneller als mit der total gesättigten Säure, läßt sich aber nicht mehr der für die freie Säure angepaßten Formel unterordnen. Bei Ggw. von freiem Alkali verläuft die Umwandlung etwas weniger langsam, als die der neutralisierten Lsg., aber viel langsamer, wie die der Säure. P. SABATIER (*Compt. rend.* **108**, 804; *C.-B.* **1889** I, 666; *Ber.* **22**, Ref. 319; *Bull. soc. chim.* [3] **1**, 702; *C.-B.* **1899** II, 20). — Die gelöste HPO_3 verwandelt sich vorzugsweise in H_3PO_4 und der Gehalt an $H_4P_2O_7$ ist gering; die Erscheinungen sind aber infolge der Ggw. mehrerer Metaphosphorsäuren sehr kompliziert. BERTHELOT u. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **124**, 265; *C.-B.* **1897** I, 536; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, 204; *C.-B.* **1897** II, 15). — Die Hydratisierung vollzieht sich gemäß: $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$ und stellt in verd. Lsg. eine Rk. erster Ordnung dar. C. MONTEMARTINI u. U. EGIDI (*Gazz. chim. ital.* **31**, I, 394; *C.-B.* **1901** II, 391). — Die Menge der unveränderten Substanz ist dem Verlaufe der Rk. nicht proportional. J. C. u. F. C. BLAKE (*Am. Chem. J.* **27**, 68; *C.-B.* **1902** I, 452). — HPO_3 wandelt sich in wss. Lsg. in $H_4P_2O_7$ um, welche ihrerseits H_3PO_4 liefert; die erste dieser Umwandlungen erfolgt sehr schnell, die zweite langsam. Durch diese nacheinander und gleichzeitig stattfindenden Vorgänge wird die Rk. in kinetischer Beziehung sehr kompliziert, zumal sich die Teilvorgänge nicht durch einfache Gleichungen wiedergeben lassen. H. GIRAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **30**, 203; *C.-B.* **1903** II, 1049). — Beim Übergang der wss. Lsg. von HPO_3 in eine solche von H_3PO_4 findet keine Volumenveränderung statt. VOGEL (*N. Jahrb. Pharm.* 8, 94; *J. B.* **1857**, 98).

d) *Reaktion.* — 1 T. HPO_3 in 10000 T. W. gelöst, rötet Lackmus. HARTING (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 48).

e) *Gegen Elemente.* — Wird durch H in statu nascendi nicht verändert. — Entwickelt, mit Zn vor dem Lötrohre erhitzt, PH_3. ROSS (*Chem. N.* **32**, 283; *J. B.* **1875**, 176). — Betr. der Überführung von HPO_3 durch C in P siehe S. 4 und M. NEUMANN (*Z. angew. Chem.* 18, 289; *C.-B.* **1905** I, 991).

f) *Gegen Oxyde.* — Bringt man in geschmolzene HPO_3 amorphes, nur getrocknetes, aber nicht geglühtes SiO_2, so verbinden sich beide zu P_2O_5,SiO_2. HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET (*Compt. rend.* **86**, 1052; *Ber.* **16**, Ref. 1214; *J.-B.* **1883**, 321).

g) *Gegen Salzlösungen und Eiweiß.* — Die frisch bereitete wss. Lsg. scheidet aus Lsgg. von $BaCl_2$, $CaCl_2$, $AgNO_3$ und Eiweiß weiße Ndd. aus. GRAHAM. S. auch C. HINDELANG (*Pharm. C.-H.* **22**, 235; *C.-B.* **1881**, 471; *J. B.* **1881**, 1214); G. DENIGÈS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 493; *C.-B.* **1892** II, 559) und F. WARSCHAUER. 1 T. trockene HPO_3 in 10000 T. W. gelöst, fällt Lsgg. von $Ca(OH)_2$ und $Pb(CH_3CO_2)_2$ sogleich, in 20000 T. W. gelöst erst nach 1/2 Stunde. HARTING (*J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 48). — Schmelzende HPO_3 reagiert mit Jodiden unter stürmischer Entw. von J, Flammenerscheinung und B. von HJ. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **78**, 513; *J. B.* **1849**, 252).

h) *Gegen KOH.* — Scheidet aus KOH ein schwerlösliches Salz aus. GRAHAM.

i) *Gegen die Chloride des P.* — Reagiert mit PCl_5 beim Erwärmen nach: $HPO_3 + 2PCl_5 = 3POCl_3 + HCl$; $POCl_3$ und PCl_3 wirken selbst beim Kp. nicht ein. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] **8**, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 226).

k) Bildet komplexe Verbindungen mit Molybdänsäure und mit Wolframsäure. W. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, 50; *Am. Chem. J.* **7**, 209 u. 213; *J. B.* **1885**, 534).

l) *Gegen organische Verbindungen.* — Verbb. mit Glutin: R. LORENZ (*Pflügers Arch.* **47**, 189; *C.-B.* **1890** I, 1028). — Kalt bereitete, konz., frische Lsgg. von HPO_3 (25 g P_2O_5 auf 100 g H_2O) fällen die ätherische oder alkoholische Lsg. von primären Monaminen und Diaminen; sekundäre und tertiäre Amine werden nicht gefällt. W. SCHLÖMANN (*Ber.* **26**, 1020; *C.-B.* **1893** II, 44). — Ein Gemisch von 1 T. glasiger HPO_3 und 2 T. Schwefelsäurehydrat eignet sich ebenso wie rauchende H_2SO_4 mit 25 bis 30% SO_3 zur Herstellung der Sulfosäuren von Rosanilinen, Anthrachinon, Alizarin, Amidoazobenzol usw., wirkt aber gleichmäßiger. KALLE (*D. R.-P.* 19721 (1881); *Ber.* **15**, (1882) 2648).

V. *Physiologisches Verhalten.* — In verd. Lsg. nicht giftig; die konz. Lsg. bewirkt dieselben Zufälle, wie die anderer starker Säuren. POGGIALE (*J. Pharm.* [3] **36**, 241; *J.-B.* **1859**, 664). — Wirkt bei subkutaner Injektion auf Kaninchen als Gift. SCHULZ (*Arch. exp. Path.* **18**, (1885) 174; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 161).

VI. *Monometaphosphate.* 1. *Bildung.* — Es sind nur Alkalisalze bekannt. — Über die B. des NH_4-Salzes s. dieses. — Über die B. des K-Salzes s. Bd. II, 1, S. 141. — Über die B. des Na-Salzes s. Bd. II, 1, S. 401. — Über die Salze $AgPO_3$ und $2AgPO_3,H_2O$ s. diese. — Vgl. auch E. N. HORSFORD (*Am. Chemist* [2] **1**, 284; *J. B.* **1871**, 254).

2. *Löslichkeit.* — Die Monometaphosphate sind in W. unlöslich. FLEITMANN. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, 370; *C.-B.* **1900** II, 519).

3. *Verhalten.* — Sie bilden, da die Säure einbasisch ist, keine Doppelsalze. FLEITMANN. — Die Na-Atome des Na-Salzes von MADDRELL sind sämtlich annähernd gleich reaktionsunfähig. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 467). — Ob das Na-Salz in der Tat ein solches der Monometaphosphorsäure ist, bedarf noch weiterer Bestätigung. v. KNORRE.

Gel. $NaPO_3$ wird in k. W. langsam in $Na_4P_2O_7$ umgewandelt. BERTHELOT u. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **124**, 265; *C.-B.* **1897** I, 536; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, 204; *C.-B.* **1897** II, 15).

VII. *Konstitution.* — Da das Molekulargewicht zu 76.8 und 78.2 (ber. für $H_2P_2O_6$: 80) gefunden wurde, ist die Metaphosphorsäure $H_2P_2O_6$ und ihre Konstitution durch die Formel:

```
O\\    /O\    //O
    P      P
HO/    \O/    \OH
```

auszudrücken. Tilden u. Barnett (*J. Chem. Soc.* **69**, 158; *Ber.* **29**, Ref. 268; *Chem. N.* **73**, 103; *C.-B.* **1896** I, 793).

VIII. *Analytisches.* a) *Nachweis.* — Die Lsg. der freien Säure koaguliert Eiweiß direkt, die der Salze erst auf Zusatz von Essigsäure. — Von H_3PO_4 neben $H_3P_3O_9$ mit NH_3 und Magnesiagemisch: Wieseler. — Der Alkalidi- und -tetrametaphosphate neben den übrigen entsprechenden Metaphosphaten, Ortho- und Pyrophosphaten mit Silber oder Bleisalzen. Glatzel. — Neben $H_4P_2O_7$ mit $ZnSO_4$ und CH_3COONa oder $Zn(CH_3.COO)_2$ v. Knorre (*Z. angew. Chem.* **5**, 639; *C.-B.* **1892** II, 1046).

b) *Bestimmung.* — Durch Oxydation zu H_3PO_4 und Bestimmung dieser nach S. 163.

IX. *Zusammensetzung.*

	Berechnet von Peligot	Gefunden Peligot				Weber		H. Rose			Dulong	Berthollet (ungefähr)	Tilden u. Barnett
P_2O_5												75	88.75
H_2O	11.2	12.4	12.3	13.1	12.4	10.2	7.30	9.41	9.48	9.43	17.08	25	

Der in den verschiedenen Analysen ungleich gefundene H_2O-Gehalt ist darauf zurückzuführen, daß das Abdampfen verschieden weit fortgesetzt wurde. Berthollets Hydrat scheint das von $H_4P_2O_7$ gewesen zu sein; Peligot hatte das von ihm untersuchte Hydrat bis zum Glühen erhitzt; Analysen von H. Rose zeigen, daß bei starkem Abdampfen ein Gemisch von Hydrat mit trocknem Prod. hinterbleibt, falls nicht etwa ein Na-Gehalt der Säure übersehen war. — Die glasig erstarrenden Prodd. enthalten weniger W., als der Zus. HPO_3 entspricht. G. Tammann.

c) Dimetaphosphorsäure. $H_2P_2O_6$.

I. *Die freie Säure.* — Die Säure läßt sich aus ihren wasserfreien Salzen nicht darstellen, dagegen wird ihre wss. Lsg. durch Zers. des in W. l. kristallisierten Ag-Salzes mit H_2S gewonnen. Sie verändert sich aber schon nach kurzem Stehen, noch schneller beim Erwärmen, indem sie zuerst in $H_4P_2O_7$ und dann in H_3PO_4 übergeht. Ihre Lsg. schmeckt stark sauer und liefert, wenn sie sofort nach der Darst. mit Alkali neutralisiert wird, Alkalidimetaphosphate, welche mit den durch Zers. der wasserfreien Salze mit Alkalisulfiden erhaltenen identisch sind. Glatzel.

II. *Dimetaphosphate, dimetaphosphorsaure Salze.* $M_2P_2O_6$. 1. *Bildung und Darstellung.* — a) Beim Erhitzen von überschüssiger H_3PO_4 mit den Oxyden oder Nitraten oder anderen Salzen von Cu, Mn oder Zn über 316°, Maddrell, auf etwa 350°, Fleitmann, auf etwa 400°. v. Knorre (*Z. anorg. Chem.* **24**, 371; *C.-B.* **1900** II, 519). — Die B. der Dimetaphosphate geht nach der Maddrell'schen Methode durchaus nicht glatt vor sich und ist fast immer mit bedeutenden Verlusten verknüpft, indem sich das gebildete Dimetaphosphat in der überschüssigen H_3PO_4 wiederum auflöst und sich selbst beim langsamen Erkalten nur unvollständig ausscheidet. Man wendet daher am vorteilhaftesten 5 Mol. Phosphorsäure auf 4 Mol. der betr. Metalloxyde an und erhitzt nicht über 350°. Sobald man die Temp. überschreitet, tritt der genannte Übelstand auch hier ein. Fleitmann. — Um diesen Übelstand überhaupt zu vermeiden, ist es am zweckmäßigsten, nur einen ganz geringen Überschuß von H_3PO_4 (ca. 1% mehr als die ber. Menge) zu nehmen, worauf man die M. bis 400° erhitzen kann, ohne eine Zers. des Salzes befürchten zu müssen. Die Mischung der H_3PO_4-Lsg., — die am besten in einer Konz. von D. 1.4 oder 45% P_2O_5 anzuwenden ist — mit der Lsg. des Metallsalzes (dessen Säure immer flüchtig sein muß, da sonst ein großer Verlust an H_3PO_4 stattfindet) oder mit der Base, bzw. mit dem Metalloxyde selbst, wird zunächst in einer Pt-Schale auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Umsetzung in gewöhnliches Phosphat vor sich geht, und hierauf auf dem Sandbade allmählich stärker erhitzt. Die vollzogene B. des Dimetaphosphats ist durchgängig daran zu erkennen, daß die freie HPO_3 zum Teil in Form weißer Dämpfe entweicht. Ein beständiges Umrühren mit dem Pt-Spatel, wie es Fleitmann vorschreibt, um das Anbacken des Dimetaphosphates an der Schale zu verhindern, ist durchaus nicht erforderlich, vielmehr läßt sich der resultierende Kuchen durch sanftes Drücken leicht aus der Schale bringen. Die M. wird grob gepulvert und nun mit k. W. behandelt, um die

geringe Menge der überschüssigen H_3PO_4 zu entfernen, die gewöhnlich etwas von dem Metalloxyde aufgenommen hat. Man fügt dem Waschwasser zweckmäßig einige Tropfen HNO_3 hinzu, da das Auslaugen dann schneller vor sich geht. GLATZEL (a. a. O., S. 6). — Nach GLATZELS Vorschrift erhält man z. B. beim Cu-Salz immer Verunreinigungen mit Pyrophosphat, weil sich bei der hohen Temp. P_2O_5 verflüchtigt, ehe es mit CuO reagieren kann; es ist daher empfehlenswert, einen größeren Überschuß, ca. 5%, von H_3PO_4 und zwar am besten von kristallisierter Säure (D. 1.75 bis 1.68) anzuwenden. F. WARSCHAUER. — b) Durch direktes Zusammenschmelzen von $Cu(NO_3)_2$ und H_3PO_4 entsteht CuP_2O_6, aus dem sich durch Wechselzersetzung andere Salze darstellen lassen. JAWEIN u. THILLOT. — c) Die Alkalisalze entstehen durch Zers. des Cu-Salzes mittels Alkalisufilden, FLEITMANN, oder Alkalikarbonaten. GLATZEL (a. a. O., S. 9). Man pulvert zu diesem Zwecke die wasserfreien Salze (es lassen sich nicht nur die von Cu, Zn und Mn, sondern auch die von Fe, Cr, Ni, Co, Mg, Ba, Sr und Ca verwenden) äußerst fein und erwärmt sie im Wasserbade bis ca. 50° mit einem Überschusse des Alkalisulfides. Zum Kochen darf niemals erhitzt werden, da in diesem Falle eine Zers. des gebildeten Alkalisalzes erfolgt. Das überschüssige Alkalisulfid, leicht erkenntlich an der alkal. Rk. der Fl., dient zur Beschleunigung der Endrk. und wird durch vorsichtiges Hinzufügen von frischem Metaphosphat entfernt und hierauf der Nd. des Sulfides abfiltriert und die Fl. vorsichtig eingedampft, bis sie ziemlich konz. ist. Ein Zusatz von A., den FLEITMANN zur Beförderung der Kristallisation vorschlägt, ist besser zu vermeiden, da man ohne A. besser ausgebildete Kristalle erhält. In einigen Fällen, nämlich beim Ba-, Sr-, Ca- und Mg-Salze kann man zur Umsetzung auch Alkalikarbonat anwenden, doch geht die Zers. damit nur äußerst langsam vonstatten, erfordert tagelanges Digerieren und man muß dabei wiederholt zur Trockene eindampfen und von neuem mit W. aufnehmen. Ein Überschuß des Karbonats ist durchaus zu vermeiden, da sich dasselbe von dem gebildeten Alkalidimetaphosphate nur äußerst schwer trennen läßt; ebensowenig darf das Rk.-Gemisch gekocht werden. GLATZEL. F. WARSCHAUER. — Zur Reinigung der Salze, besonders zur Trennung von geringen Mengen der Pyrophosphate, werden sie zweimal mit A. fraktioniert gefällt und nochmals aus W. umkristallisiert. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 124). — Das Na-Salz entsteht auf Zusatz von NaOH zu dem mit H_2S zersetzten Cu-Salze. F. WARSCHAUER. — d) Über die B. des Ba-Salzes aus $BaCO_3$ und H_3PO_4 und Erhitzen der wss. Lsg., s. dieses. — e) Über die B. des Pb-Salzes beim Eindampfen von Pb-Salzlsgg. mit überschüssiger H_3PO_4 s. dieses. — f) Über die B. des Ag-Salzes aus dem NH_4-Salze durch Fällen mit $AgNO_3$ oder beim Glühen von Ag_3PO_4 mit Sand s. dieses. — Stellt man es durch Umsetzung von überschüssigem $AgNO_3$ mit dem Na-Salze dar, so enthält es immer noch etwa 0.5% $Na_2P_2O_6$. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 125). — Ein Salz $2AgPO_3,H_2O$ wird erhalten, wenn man bald nach der Darst. des Dekaammoniummetaphosphates eine h. Lsg. desselben in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. eingießt. — Bei der Behandlung mit überschüssiger Lsg. von $(NH_4)(NH_4)_4(PO_3)_5$ bildet sich das Salz $(NH_4)Ag_4(PO_3)_5,2H_2O$. — KBr liefert auf Zusatz von A. ein kristallisierendes Kaliummetaphosphat, NaBr eine zähe Fl., die nicht kristallisiert. — Die Rkk. des K-Salzes stimmen mit keinem der bekannten Metaphosphate überein; es liefert z. B. mit $AgNO_3$ keine Fällung; bei der B. des Salzes muß also eine Umwandlung im negativen Komplex vor sich gegangen sein. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 460). — g) Durch Umsetzung der Alkalidimetaphosphate mit einem Überschusse von Metallsalzlsgg. erhält man die entsprechenden ll. Metalldimetaphosphate, welche wasserhaltig sind. GLATZEL.

2. *Löslichkeit.* — Die Alkalisalze sind ll. und kristallisierbar, die aus ihnen erhaltenen anderen Salze sind wl. oder unl. in H_2O, FLEITMANN, wenn sie nicht wasserhaltig sind. GLATZEL.

3. *Konstitution.* — In den zahlreichen Doppelsalzen sind durch die verschiedenen Metalle gleich viele Atome H vertreten. FLEITMANN. GLATZEL. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 371). — Die Strukturformel der Säure ist am besten so zu denken, wie auf S. 193 angegeben, d. h. daß je eine OH-Gruppe mit je einer PO-Gruppe verbunden ist, da sich dann eine gute Übereinstimmung sämtlicher Modifikationen der HPO_3 ergibt. GLATZEL (a. a. O., S. 12). — Nach G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 130) sind

FLEITMANNS Dimetaphosphate nach den physikalischen Eigenschaften Trimetaphosphate. Später gebraucht G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 417) wieder die Bezeichnung Dimetaphosphate. — Sämtliche Metallatome sind Ionen. G. TAMMANN. — FLEITMANNS Dimetaphosphate sind auf Grund der OSTWALD-WALDEN'schen Valenzregel als Tetrametaphosphate anzusehen. F. WARSCHAUER.

4. *Allgemeines.* — Die unl. Metalldimetaphosphate werden durch verd. HCl und HNO_3 wenig angegriffen, durch kochende konz. H_2SO_4 aber vollständig zersetzt. MADDRELL. — Das Na- und Silbersalz werden durch Säuren in der Kälte nicht angegriffen. TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **30**, 99; *C.-B.* **1898** II, 257). — Das Cu-Salz wird durch H_2S nur schwierig zersetzt. F. WARSCHAUER. — Durch Einw. von C_2H_5J mit oder ohne Ggw. von absol. A. auf das Ag-Salz beim Erhitzen entsteht der in C_6H_6 unl., nicht ohne Zers. flüchtige Äthylester. TANATAR. — Ob die in gleicher Weise wie das Cu-Salz dargestellten anderen MADDRELL'schen Salze ebenfalls Dimetaphosphate sind, ist nicht ermittelt, da es nur gelang, aus den Cu-, Mn- und Zn-Salzen andere Salze darzustellen. FLEITMANN. — Sämtliche so erhaltenen Salze sind Dimetaphosphate. GLATZEL. — Die MADDRELL'schen Metaphosphate liefern, wenn sie Metalle mit niedrigem At.-Gew. (Mn, Co, Cu, Zn) enthalten, bei der Umsetzung mit Alkalisulfiden Dimetaphosphate, die Verb. mit Metallen mit höherem At.-Gew. (Ag, Cd, Ba, Pb, Bi) dagegen Hexametaphosphate. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 421).

d) Trimetaphosphorsäure. $H_3P_3O_9$.

I. Die freie Säure, aus dem Silber- oder Bleisalze sehr leicht zu erhalten, besitzt in der Kälte ziemliche Beständigkeit, geht aber beim Abdampfen schnell in H_3PO_4 über. WIESLER (*Z. anorg. Chem.* **28**, 182; *C.-B.* **1901** II, 1141).

II. *Trimetaphosphate, Trimetaphosphorsaure Salze.* $M_3P_3O_9$. 1. *Bildung.* — a) Das Na-Salz, aus welchem man durch Wechselzersetzung die Salze anderer Metalle darstellen kann, entsteht, zugleich mit etwas $Na_6P_6O_{18}$ bei sehr langsamem Abkühlen von geschmolzenem $Na_2P_2O_6$ und neben $NaPO_3$ bei mäßigem Erhitzen von $(NH_4)NaHPO_4$ über Kohlenfeuer bis zum Aufhören der sauren Rk. FLEITMANN u. HENNEBERG. JAWEIN u. THILLOT. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, 122; *Ber.* **23**, Ref. 624; *C.-B.* **1890** II, 641). TANATAR (*J. russ. phys. Ges.* **30**, 99; *C.-B.* **1898** II, 257). v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 378). WIESLER. — Man erhitzt das $(NH_4)NaHPO_4$ am besten einfach in einer offenen Pt-Schale, wobei man die Hitze nur nach und nach zu steigern hat, bis die allmählich teigflüssige Masse kristallinisch und zuckerähnlich wird, pulverisiert dann das Ganze und erhitzt es unter Umrühren wieder stark, doch unter Vermeidung der Schmelzung, wobei das unl. Hexametaphosphat entsteht. Auf diese Weise werden bis 95% Trimetaphosphat erhalten. Die Methode von FLEITMANN u. HENNEBERG ist teils deshalb weniger vorteilhaft, weil das Zurückgehen von Hexa- zu Trimetaphosphat öfters sehr unvollständig gelingt, teils kann die bedeutende Erweiterung bei der Kristallisation leicht ein Zerbersten der stärksten Pt-Tiegel herbeiführen. C. G. LINDBOOM. — Die B. des $Na_3P_3O_9$ aus $(NH_4)NaHPO_4$ und NaH_2PO_4 beginnt bei 240°. v. KNORRE. — b) Das K-Salz wird durch Zers. von $Ba_3[(PO_3)_3]_2$ mit K_2SO_4 dargestellt. TAMMANN. — c) Das NH_4-Salz läßt sich in der auf 155° erhitzten Schmelze von $(NH_4)H_2PO_4$ nachweisen. v. KNORRE. — d) Das Ag-Salz wird wie das entsprechende Dimetaphosphat gewonnen. G. TAMMANN.

2. *Löslichkeit.* — Sämtliche Trimetaphosphate sind in W. löslich. Fleitmann u. Henneberg.

3. *Konstitution.* – In den Doppelsalzen sind 2 H-Atome durch das eine und 1 H-Atom durch das andere Metall vertreten. Fleitmann u. Henneberg. — Die Säure ist dreibasisch und

$$\begin{matrix} HO \\ \; \end{matrix} \!\!>\! P \!\!<\!\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad O \qquad \begin{matrix} \; \\ O \end{matrix} \!\!>\! P \!\!<\!\! \begin{matrix} OH \\ O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \; \\ HO \end{matrix} \!\!>\! P \!\!<\!\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

zu formulieren. C. G. Lindboom. — Aus der äquivalenten Leitfähigkeit der Salze ergibt sich, daß die Trimetaphosphorsäure als dreibasische Säure zu betrachten ist. v. Knorre. Wiesler. — Nach Tammann (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 122) sind Fleitmanns Trimetaphosphate nach den Leitfähigkeiten und Mol.-Geww. der Salze Dimetaphosphate. Später gebraucht Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 417) wieder die Bezeichnung Trimetaphosphat. — Sämtliche Metallatome sind Ionen. G. Tammann.

4. *Physikalische Eigenschaften.* — Sämtliche Trimetaphosphate sind kristallisierbar. Fleitmann u. Henneberg. — Neutralisationswärme der $H_3P_3O_9$ + NaOH : 15.55 Kal. Tanatar.

5. *Allgemeines.* — Gehen bei längerem Stehen in wss. Lsg. in Pyrophosphate über. Tanatar. — Das Na-Salz geht weder beim Erwärmen noch beim Aufkochen der Lsgg. in Ortho- oder Pyrophosphat über. Wiesler. — Durch Erhitzen des Ag-Salzes mit C_2H_5J mit oder ohne abs. A., nicht bei Ggw. von Ae., entsteht der in C_6H_6 unl., nicht ohne Zersetzung flüchtige Äthylester. Tanatar. — Zeigen große Neigung zur B. von Doppelsalzen; versetzt man z. B. $Na_3P_3O_9$ mit $CaCl_2$, so kristallisiert aus der Lsg. nicht das Ca-Salz, sondern $NaCaP_3O_9,2H_2O$ aus. v. Knorre.

e) Tetrametaphosphorsäure. $H_4P_4O_{12}$.

I. Die Säure als solche läßt sich nicht darstellen, dagegen ist ihre wss. Lsg. durch Zersetzung des W.-haltigen Ag- oder Pb-Salzes mittels H_2S zu erhalten. Sie zersetzt sich aber schon nach sehr kurzem Stehen, noch schneller beim Erwärmen, indem sie dabei zuerst in $H_4P_2O_7$ und endlich in H_3PO_4 übergeht. Neutralisiert man sie sofort nach der Darst. mit Alkali, so entsteht die Alkaliverbindung, welche mit denen aus den W.-freien Salzen durch Digerieren mit Alkalisulfiden erhaltenen vollkommen identisch ist. Glatzel. — Eine wss. Lsg. der Säure wird aus den unl. Metallsalzen durch Behandeln mit H_2S erhalten, vorausgesetzt, daß sich das Salz in staubfeinem Zustande befindet und die Einw. möglichst intensiv ist. F. Warschauer.

II. *Tetrametaphosphate, Tetrametaphosphorsaure Salze.* $M_4P_4O_{12}$. 1. *Bildung.* — a) Beim Erhitzen von PbO, Bi_2O_3 oder CdO oder einer Mischung von gleichen Mol. CuP_2O_6 und $Na_2P_2O_6$ mit überschüssiger H_3PO_4 auf etwa 300°, Fleitmann; v. Knorre. — b) Beim Erhitzen von etwas überschüssiger H_3PO_4 mit den Salzen oder Oxyden von Ba, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Fe, Cu, Pb, Tl, Cd oder Bi bei Rotglut bis zum Schmelzen des Salzes und sehr langsamen und vorsichtigen Erkalten der geschmolzenen M. Das Phosphat muß einer genügend hohen Temp. ausgesetzt werden, um überhaupt zu schmelzen und die Abkühlung muß langsam genug erfolgen, um überhaupt kristallisierte Massen zu erhalten und so die Ausscheidung als Tetrametaphosphat zu veranlassen. Das Verhältnis von Metall zu P_2O_5 muß gleich 1 : 1 zu sein und man setzt noch ca. 1% der berechneten P_2O_5-Menge im Überschuß zu. Ein größerer Überschuß von P_2O_5 ist zu vermeiden, denn einerseits verdampft bei der hohen Temp. der größte Teil der überschüssigen H_3PO_4 und andererseits bildet sich stets Tetrametaphosphat, wenn nur das Metaphosphat geschmolzen und langsam abgekühlt wird.

Die Prodd. werden nach dem vollständigen Erkalten grob zerstoßen und mit W., dem einige Tropfen HNO_3 hinzugefügt sind, von der überschüssigen H_3PO_4 befreit. GLATZEL. — PbO liefert beim Erhitzen mit überschüssiger H_3PO_4 (ca. 5% mehr als die ber. Menge) zwei verschiedene Salze, je nachdem man auf, unter oder über 400° erhitzt. Das erste ist ein Tetrametaphosphat, das zweite wahrscheinlich ein Hexametaphosphat. F. WARSCHAUER. — c) Beim Zusammenschmelzen von 1 Mol. CuP_2O_6 mit mehr als 1 Mol. $Na_2P_2O_6$ und langsamen Erkalten bildet sich neben $Na_3P_3O_9$ und CuP_2O_6 ein Doppeltetrametaphosphat. FLEITMANN. — d) Das Na-Salz wird durch Zers. eines der unter a) und b) angeführten Salze mit Na_2S erhalten. FLEITMANN. — Man setzt vor dem Digerieren mit Alkalisulfid viel W. zu und läßt nach der Umwandlung mehrere Tage stehen: das Sulfid setzt sich dann größtenteils zu Boden und die darüberstehende Fl. kann nach mehrmaligem Filtrieren zur Darst. der Alkalisalze eingedampft werden. Bei den Salzen des Mg, Ba und Ca muß man sich, da diese sich mit Alkalisulfiden nicht umsetzen, der Alkalikarbonate bedienen und genau wie bei der Darst. der Dimetaphosphate (s. S. 194) verfahren. GLATZEL. — e) Durch Umsetzung mit Metallsalzlsgg. erhält man aus den Alkalisalzen außer Doppelsalzen auch wasserhaltige Metalltetrametaphosphate. GLATZEL.

2. *Konstitution.* — In dem Na-Cu-Doppelsalze sind 2 H-Atome durch Cu, die beiden anderen durch Na ersetzt. FLEITMANN. — In den Alkalidoppelsalzen ist das Verhältnis der Metallatome untereinander 1:3 (z. B. $KNa_3P_4O_{12}$, $10H_2O$ und $(NH_4)K_3P_4O_{12},12H_2O$), GLATZEL; v. KNORRE. — Die Konstitution der Säure ist am besten durch die Formel:

```
  OH      OH      OH      OH
  |       |       |       |
┌—P—O—P—O—P—O—P—┐
| ||      ||      ||      ||  |
| O       O       O       O   |
└————————O————————┘
```

zu verdeutlichen. GLATZEL. — Die Salze sind als Hexa- oder Dodekametaphosphate zu betrachten. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 473).

3. *Eigenschaften.* — Das Na-Salz bildet eine kautschukähnliche, zähe, elastische, mit viel W. eine schleimige, nicht filtrierbare Masse. FLEITMANN. — Sämtliche wasserfreien Tetrametaphosphate zeigen eine kristallinisch-blättrige oder strahlige Struktur und unterscheiden sich schon dadurch von den übrigen Metaphosphaten. Die Alkalisalze erscheinen nur als gummiartige Massen, wenn A. zur Kristallisation verwandt wird; beim Abdampfen der wss. Lsgg. entstehen immer sehr kleine Kristalle von wasserhaltigen Alkalitetrametaphosphaten. GLATZEL.

4. *Allgemeines Verhalten.* — Die Lsgg. der unkristallisierbaren Alkalisalze geben mit denen der Erdalkalien elastische Ndd., die bei längerem Stehen in primäre Orthophosphate übergehen. FLEITMANN.

f) Pentametaphosphorsäure. $H_5P_5O_{15}$.

I. Die Säure selbst ist unbekannt.

II. *Pentametaphosphate, pentametaphosphorsaure Salze.* $M_5P_5O_{15}$. 1. *Bildung.* — Das NH_4-Salz bildet sich bei der Behandlung des Dekametaphosphates mit h. W. — Das Salz $(NH_4)K_4(PO_3)_5,6H_2O$ scheidet sich aus der Lsg.

des NH_4-Salzes auf Zusatz von KBr und A. aus; in gleicher Weise entstehen auf Zusatz von NaCl und LiCl aus dem NH_4-Salze die analogen Verbb. $(NH_4)Na_4(PO_3)_5$ und $(NH_4)Li_4(PO_3)_5$.

2. *Chemisches Verhalten.* — $(NH_4)Na_4(PO_3)_5$ und $(NH_4)Li_4(PO_3)_5$ geben genau dieselben Fällungen: α) keine Fällung mit $HgCl_2$, $CuSO_4$ und $CdCl_2$; β) Fällungen, unl. oder wl. im Überschusse der Metaphosphate und der Metallsalze, mit $BaCl_2$, $FeCl_3$ und $Pb(NO_3)_2$; γ) Fällungen, l. im Überschusse des Metaphosphates, unl. im Überschusse der Metallsalze: 1. Flockige Ndd. mit $SrCl_2$, $Bi(NO_3)_3$ und $AgNO_3$, 2. Flüssigkeitstropfen oder weiche, flockige Massen, die später zu harzartigen Massen zusammenfließen, mit $CaCl_2$, $MgSO_4$, $NiSO_4$, $Co(NO_3)_2$ und $MnSO_4$; δ) Fällungen, l. im Überschusse der Metaphosphate und der Salzlsgg. mit $ZnSO_4$, $FeSO_4$ und Alaun. — Mit $CuSO_4$ geben diese beiden Salze zum Unterschied von dem NH_4-Salze keine Fällungen.

3. *Konstitution.* — Aus der Leitfähigkeit ergibt sich, daß in den Lsgg. der Salze nur ein Alkaliatom als freies Ion auftreten kann und daß sie demgemäß als Salze einer einbasischen Säure aufzufassen sind, z. B. $(NH_4)(Na_4(P_5O_{15}))$. G. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 456).

g) Hexametaphosphorsäure. $H_6P_6O_{18}$.

I. *Die freie Säure.* — Entsteht beim Glühen von H_3PO_4. Fleitmann (*Pogg.* **76**, (1849) 8). — Kann aus frisch gefälltem, in W. suspendierten $Ag_6P_6O_{18}$ oder $Pb_3P_6O_{18}$ durch H_2S freigemacht werden, ist aber sehr unbeständig und bringt Eiweiß zum Gerinnen. Lüdert. — Die α-Metaphosphorsäure ist vielleicht mit Hexametaphosphorsäure identisch. G. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 429), (s. S. 184).

II. *Hexametaphosphate, hexametaphosphorsaure Salze.* $M_6P_6O_{18}$. 1. *Bildung.* — a) Beim schnellen Abkühlen von geschmolzenem $Na_2P_2O_6$. Fleitmann (*Pogg.* **76**, (1849) 18). — Das reine Na-Salz erhält man am besten durch Glühen von $Na_2H_2P_2O_7$ auf starke Rotglut in einem Pt-Tiegel und schnelles Abkühlen der klar gewordenen Schmelze. v. Knorre (*Z. angew. Chem.* **5**, 639). Lüdert. b) Beim Zusammenschmelzen von Ag_2O mit überschüssiger H_3PO_4, Fleitmann, oder von $AgNO_3$ mit H_3PO_4, Jawein u. Thillot, entsteht das Ag-Salz. — c) Das durch Schmelzen von KH_2PO_4 entstehende, swl. Kaliummetaphosphat verwandelt sich mit $AgNO_3$ in $K_2Ag_4(PO_3)_6,H_2O$ mit NaCl in $K_2Na_4(PO_3)_6$; ähnliche Umwandlungen erleidet es mit anderen Metallsalzen. G. Tammann. — d) Das Pb-Salz entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von PbO mit H_3PO_4 über 400°. F. Warschauer.

2. *Eigenschaften, Löslichkeit.* — Das Na-Salz ist unkristallisierbar und zerfließt an der Luft. Das Ag-Salz ist unl. Fleitmann. — Das Na-Salz ist bei Luftabschluß ziemlich beständig, in W. von 30° bis 50° zll., in k. W. dagegen langsam l. Durch A. wird es als Öl gefällt; die ölige Beschaffenheit ist charakteristisch für Hexametaphosphate, doch treten einige auch in flockiger Form auf, keines jedoch kann in kristallisierter Form erhalten werden. Auch die flockigen, zu einem Pulver eintrocknenden Salze zeigen bei höherer Temp. klebrige Beschaffenheit und ballen sich, wenn sie in frisch gefälltem Zustande in h. W. eingetragen werden, zu Klumpen zusammen. Die Zusammengehörigkeit der aus dem Na-Salze erhaltenen Hexametaphosphate von Ag, Pb, Cu, Ba, Ca, Sr, Mn, Fe, Ni und Hg ergibt sich einmal aus dieser Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, dann daraus, daß

in ihnen das Verhältnis von Säure zu Basis = 1 : 1 ist und daß die aus ihnen freigemachte Säure Eiweiß zum Gerinnen bringt. LÜDERT.

$K_2Na_4(PO_3)_6$ wird durch A. als kautschukartige M. gefällt und verhält sich in Lsg. wie ein Kolloid; es bildet mit Lsgg. von $AgNO_3$, $SrCl_2$, $ZnSO_4$ usw. Ndd., welche sich im Überschusse des Metaphosphates auflösen. Ebenso verhält sich das Salz $Na_2Na_4(PO_3)_6$. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 438).

3. *Konstitution.* — Es lassen sich Doppelsalze darstellen, in denen sich die verschiedenen Basen wie 1 : 5 verhalten. FLEITMANN. — Die Lsgg. sind sehr unbeständig, deshalb läßt sich nichts über die Basizität der Säure aussagen. WIESLER. — Das durch Schütteln oder Kochen öl- oder harzartig erhaltene Ag-Salz enthält $^1/_2$-mal so viel Ag, als der Formel des Metaphosphates entspricht. H. ROSE. Das frisch gefällte und schnell ausgewaschene Ag-Salz hat die Zus. der Metaphosphate. FLEITMANN. — Das Na-Salz ist kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemenge aus einem Hexametaphosphate $6Na(PO_3)_6$ und zwei anderen, wahrscheinlich ebenfalls Hexametaphosphaten, $5Na[Na(PO_3)_6]$ und $4Na[Na_2(PO_3)_6]$. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 122; *J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 432). — Aus den für die Leitfähigkeiten von $K_2Na_4(PO_3)_6$ und $Na_2Na_4(PO_3)_6$ erhaltenen Werten ist zu schließen, daß nur zwei Atome des Alkalimetalls die Fähigkeit haben, Ionen zu werden, doch sind durch chemische Rkk., z. B. bei der Einw. von Kaliumantimonat sämtliche Alkaliatome unter Zerfall des negativen Ions abspaltbar. Ob die beiden Salze nicht vielleicht Trihexametaphosphate oder Dodekametaphosphate sind, läßt sich noch nicht mit Sicherheit entscheiden. Am wahrscheinlichsten erscheint die Annahme, daß sie Hexametaphosphate sind. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 440).

4. *Verhalten der Lösungen.* — Das Na-Salz gibt mit $BaCl_2$ einen gallertartig flockigen Nd., der durch Kochen in $Ba(H_2PO_4)_2$ übergeht; es gibt mit vielen Erd- und Metallsalzen ölartige oder terpentinartige Ndd. oder solche, die durch Schütteln und längeres Stehen oder durch Kochen diese Konsistenz annehmen. GRAHAM. — Die Ndd. mit Erd- und Metallsalzen sind meist im Überschusse des Na-Salzes l.; die durch Schütteln oder Kochen öl- oder harzartig gewordenen Ndd. sind vielleicht schon teilweise verändert, da die überstehende Fl. sauer reagiert. H. ROSE. — Das Na-Salz wird durch W. von ca. 40° zum Teil in $Na_4P_2O_7$ und $Na_4P_4O_{12}$ zersetzt. LÜDERT. — Lsgg. von $Na_6P_6O_{18}$ zersetzen sich beim Aufbewahren allmählich unter B. von $Na_4P_2O_7$. Auch das terpentinartige $Ca_3P_6O_{18}$ zersetzt sich auf Zusatz von CaO allmählich unter B. von $Ca_2P_2O_7$. v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* **5**, 639; *C.-B.* **1892** II, 1046).

h) Oktometaphosphate. $M_8P_8O_{24}$.

1. *Bildung.* — Schmilzt man ein g-Mol. eines Salzes eines zweiwertigen Metalles mit einem g-Mol. von $(NH_4)NaHPO_4$ zusammen, so erhält man klare Schmelzen, aus denen sich beim Abkühlen unter heftigem Rühren schöne Kristalle abscheiden.

2. *Eigenschaften.* — Die Sulfate von Mg, Mn, Co, Ni und Zn geben Oktometaphosphate, deren Kristalle regulär und häufig zu Rosetten vereinigt sind. Die Co-Verb. ist purpurfarbig, die Ni-Verb. tiefgelb, die Mn-Verb. weiß mit einem Stich ins Rosa, die Zn-Verb. ist weiß.

3. *Chemisches Verhalten.* — Sehr wenig reaktionsfähig; werden nur von konz. H_2SO_4 aufgenommen. — Nach wochenlanger Behandlung mit Lsgg. von Alkalisulfiden bildet sich auf dem Pulver dieser Verbb. höchstens ein grauer Anflug.

4. *Konstitution.* — Ihres ganz besonderen Verhaltens wegen sind die Prodd. nicht als Doppelsalze, sondern als Salze einer komplexen Säure aufzufassen; ob das zweiwertige Metall oder das Na fester an den Metaphosphorsäurerest gebunden ist, ist unentschieden. — Diese Verbb. zählen zu den von G. Rose (*Ber. Berl. Akad.* **1867**, 129 u. 450), Maddrell u. A. beobachteten Kristallisationen in der Phosphorsalzperle. G. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 469). — Ob die Oktometaphosphate als chemische Individuen zu betrachten sind, muß erst noch nachgewiesen werden. v. Knorre.

i) Dekametaphosphate. $M_{10}P_{10}O_{30}$.

1. *Bildung.* — Das NH_4-Salz bildet sich bei swei- bis dreistündigem Erwärmen des Dimetaphosphates auf 200° bis 250°. — Durch Behandlung mit Salzlsgg. wird das NH_4 langsam durch Metalle ersetzt und es entstehen so die Dekametaphosphate von Sr, Mn, Ag und Pb.

2. *Chemisches Verhalten.* — Durch Einw. von KOH oder KCl-Lsg. in der Kälte entsteht eine Verb. $K_9(NH_4)(PO_3)_{10},10H_2O$; durch die Hydroxyde des Na und Li werden acht NH_4-Atome unter B. von kautschukartigen, in A. swl., in W. ll. Massen substituiert, die mit den Pentametaphosphaten übereinstimmen.

3. *Konstitution.* — Mit Ausnahme des NH_4-Salzes enthalten die Dekametaphosphate Kristallwasser. — Die Formel von Dekametaphosphaten wurde ihnen zugeschrieben, weil der W.-Gehalt des Sr-, Ag- und Pb-Salzes diese fordert. Eine wesentliche Stütze findet diese Anschauung in dem Verhalten des NH_4-Salzes gegen KOH und KCl-Lsg. G. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 453). — Ob die Dekametaphosphate als chemische Individuen aufzufassen sind, muß erst noch erwiesen werden. v. Knorre.

k) Tetrakaidekametaphosphate. $M_{14}P_{14}O_{42}$.

Hierher gehört das Salz $Mg_6Na_2(PO_3)_{14}$. (S. dieses.) G. Tammann. — Ob dieses Salz als chemisches Individuum zu betrachten ist, muß erst noch nachgewiesen werden. v. Knorre.

H. Nicht näher erforschte, P, O und H enthaltende Stoffe.

I. Sog. Hydroxylierter fester Phosphorwasserstoff.

$P_4(OH)H.(?)$ — Man löst 4 At. P und 2 At. J in CS_2 in einem trockenen Kolben, trägt die nach dem Abkühlen erhaltene bernsteingelb gefärbte Lsg. in kleinen Mengen in k. W. ein und schüttelt gut durch. Hierbei wird der CS_2 farblos und das W. nimmt die bernsteingelbe Farbe an; die Zers. geht ohne die geringste Abscheiduug vor sich und nur ein schwacher Geruch nach PH_3 tritt auf. Man gießt die wss. Lsg. von CS_2 ab und erwärmt sie auf 80°, wobei sich unter Entfärbung der Lsg. gelbe Flocken in großen Mengen ausscheiden, die man durch Dekantieren mit k. W. bis zur neutralen Rk. auswäscht, schnell filtriert und

im Vakuum über P_2O_5 trocknet. — Die Rk. verläuft nach: a) $2P_4J_2 + 9H_2O = P_4{<}^{OH}_{H},HJ + 4H_3PO_2 + 3HJ$; b) $P_4{<}^{OH}_{H}.HJ$ (beim Erwärmen) $= HJ + P_4{<}^{OH}_{H}$.

Gelb gefärbt; zersetzt sich unter W. langsam, dagegen an der Luft, wenn es W. enthält, ziemlich schnell unter B. von P, H_3PO_4 und PH_3. Wahrscheinlich bildet sich zuerst H_3PO_2. — Reagiert, frisch bereitet, schwach alkalisch, nach kurzem Liegen an feuchter Luft aber infolge der B. von H_3PO_4 sauer. — Zerfällt beim Erhitzen im indifferenten Gasstrome nach: $15P_4(OH)H = 3P_2O_5 + 10PH_3 + 44P$. — Löst sich in alkoh. KOH ohne Entw. von H zu einer roten Fl., aus der er durch schwache Säuren wieder abgeschieden werden kann. Die rote Lsg. scheidet auf Zusatz von W. etwas P_4H_2 und P ab, während H-haltiger PH_3 entweicht. — Vereinigt sich mit HJ und H_3PO_4 zu Verbb., die wahrscheinlich Additionsprodd., in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. beständig sind, jedoch beim Erwärmen der Lsg. in freie Säure und $P_4(OH)H$ zerfallen. — Verpufft nicht beim Erhitzen mit CuO. — P_2O_5 ist nicht imstande, ihn unter Entziehung von W. zu zerlegen. Franke (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 341; *Ber.* **20**, Ref. 358; *J B.* **1887**, 422).

$P_4(OH)H$ von Franke existiert ebensowenig, wie P_4J_2; das Prod. ist nicht ganz reines P_4O. Michaelis u. Pitsch (*Ann.* **310**, 66; *C.-B.* **1900** I, 164).

		Franke
4P	87.67	87.37
2H	1.37	0.92
1O	10.96	11.42
$P_4(OH)H$	100.00	99.71

II. Phosphoniumhydroxyd; Phosphoniumhydrat. $(PH_4)OH$.

Wenn man PH_3-Gas bei Ggw. von W. komprimiert, so verflüssigt sich PH_3, schwimmt auf dem W. und bildet mit diesem, wenn man dann den Druck verringert, eine weiße, kristallinische Substanz. Wenn man den Druck vollkommen aufhebt oder wenn man ihn nur bis zu einem gewissen Punkte vermindert, so verschwindet der feste Körper unter Dissoziation. — Das Prod. bildet sich

bei	2.2°	unter	2.8	Atm.
„	4.0°	„	3.0	„
„	6.8°	„	3.9	„
„	9.0°	„	5.1	„
„	11.0°	„	6.7	„
„	14.0°	„	8.9	„
„	15.0°	„	9.8	„
„	17.0°	„	11.0	„
„	20.0°	„	15.1	„

Der kritische Punkt beträgt +28°. L. Cailletet u. Bordet (*Compt. rend.* **95**, 58; *Ber.* **15**, Ref. 2227; *J. B.* **1882**, 14). S. auch S. Skinner (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 283; *J. B.* **1887**, 424; *Ber.* **20**, Ref. 761). Die Lsg. hat noch nicht die Zus. des Hydrats bei der Temp., welche der Verflüssigung (durch eigene Tension) des freien Gases entspricht; der kritische Punkt der Zers. im geschlossenen Gefäße entspricht der Verflüssigungstemp. H. W. Bakhuis Roozeboom (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, 40; *J. B.* **1884**, 315).

III. Sog. Metaphosphorige Säure. HPO_2(?).

Läßt man PH_3 und O in möglichst trockenem Zustande langsam unter Druck zusammentreten, so vereinigen sie sich unter grünblauer, öfters intermittierender Verbrennungserscheinung und unter Entw. von H nach: $PH_3 + O_2 = H_2 + HPO_2$. Wird die Mischung beider Gase durch allmähliche Diffusion bei geringem Drucke bewirkt, so scheiden sich glänzende, fadenförmige Kristalle von vermutlich HPO_2 ab, die bei 80° noch nicht schmelzen. — W.-Dampf verflüssigt die M. zuerst, bildet dann langgestreckte Nadeln, offenbar nach: $HPO_2 + H_2O = H_3PO_3$ und schließlich eine wss. Lsg., welche H_3PO_3 enthält. H. J. van de Stadt (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 322; *Ber.* **27**, (1894) Ref. 187; *C.-B.* **1893** II, 931).

IV. Sog. Phosphorsuboxydhydrat, Phosphoroxydhydrat(?).

Bildet sich bei der Zers. von P_2S mit H_2O. Berzelius. — Darstellung siehe Phosphorsuboxyd P_4O, vgl. S. 77.

Die voluminöse gelbgefärbte M. läßt sich selbst bei gewöhnlicher Temp. nicht trocknen, ohne das Hydratwasser zu verlieren, weshalb dessen Bestimmung unsicher ist. — Nach einem Versuche enthält es 79.5% P_4O (2 Mol.) auf 20.5% H_2O (2 Mol.). — Möglichst gut gewaschen, rötet das Prod. Lackmus. — Es verändert sich kaum beim Kochen mit W., verliert nach 48stündigem Kochen einen Teil seines W. und die Fl. wird ein wenig sauer. — Unter W. dem Sonnenlichte ausgesetzt, zersetzt es sich ziemlich schnell in PH_3 und H_3PO_4. — Sehr wl. in W.; erteilt diesem die Fähigkeit, Cu-Salzlsgg. zu schwärzen. LE VERRIER. — War wohl nur eine Mischung. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, 60; *C.-B.* **1900** I, 164).

V. P_4OH.

1. Man erhitzt in einem zugeschmolzenen Glasrohre kristallisierte H_3PO_3 mit dem fünf- bis sechsfachen Gew. PCl_3 auf 79°. Die Rk. verläuft nach: $11PCl_3 + 27H_3PO_3 = 4P_4OH + 11H_4P_2O_7 + 33HCl$. GAUTIER (*Compt. rend.* **76**, (1873) 49 u. 173; *J. B.* **1873**, 223). — 2. P_4J zersetzt sich mit KOH nach: $P_4J + KOH = P_4OH + KJ$. — Man löst P_4J in Alkalilauge oder -karbonatlsg. und behandelt das ausgeschiedene, fast schwarze Pulver mit HCl, wobei es sich in das gelbgefärbte P_4OH verwandelt. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **141**, 257; *C.-B.* **1905** II, 742).

Lebhaft gelbgefärbte amorphe M.; trocken an der Luft unveränderlich, feucht sich allmählich oxydierend. Unl. in beinahe allen Substanzen. — Durch Erhitzen mit PCl_3 über 80° im geschlossenen Rohre wird es mehr orangefarben und zersetzt sich bei 100° nach: $3P_4OH + PCl_3 + 3H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + 3HCl + 13P$ (rot). — Wird durch Erhitzen im CO_2-Strom auf 240° bis 250° nicht verändert; bei 265° entweicht PH_3 und bei 350° bis 360° destilliert reichlich gewöhnlicher P. — An der Luft erhitzt, entzündet es sich bei 260° und verbrennt unter geringer Explosion allmählich; mit CuO gemengt, verbrennt es beim Erhitzen ohne Explosion. — Verdünnte Säuren wirken nicht ein, gewöhnliche HNO_3 oxydiert unter Lichterscheinung, konz. H_2SO_4 entwickelt erst bei 200° SO_2. — Von W. wird es bei 170° leicht nach: $2P_4OH + 11H_2O = 5H_3PO_2 + HPO_3 + 2PH_3$ zersetzt. — Sehr verdünnte Lsgg. der Alkalien bilden PH_3 und H, Phosphat und Hypophosphit und einen braunen, amorphen Körper, welcher jedoch allmählich wieder verschwindet. — NH_3 vereinigt sich leicht damit zu einem braunen, sehr unbeständigen Prod. — Ist vielleicht mit P_4O identisch. GAUTIER.

Wahrscheinlich ist diese GAUTIER'sche Verb. fast reines P_4O, verunreinigt mit einer geringen Menge H_3PO_3, die beim Erhitzen den beobachteten H lieferte. Die Verb. löst sich klar in wss.-alkohol. NaOH und HCl fällt aus dieser Lsg. reines P_4O. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, 64; *C.-B.* **1900** I, 164).

			GAUTIER	
P	87.94	86.92	87.55	88.76
O	11.35	12.15	11.65	11.37
H	0.71	0.93	0.80	0.87
P_4HO	100.00	100.00	100.00	100.00

Sauerstoff aus der Differenz bestimmt.

VI. P_5H_3O.

Setzt man viel P_2J_4 auf einmal zu W. von 80° bis 90°, so erhält man eine gelbgefärbte Lsg., welche bald reichlich ebenso gefärbte Flocken absetzt. Die Rk. verläuft nach: $12PJ_2 + 24H_2O = P_5H_3O + 3H_3PO_3 + 3H_3PO_4 + H_3PO_2 + 24HJ$.

Amorph oder doch nur spurenweise kristallinisch, rein gelb, geruch- und geschmacklos und in allen Lösungsmitteln unl. Das Prod. oxydiert sich an feuchter Luft allmählich, an trockner selbst bei 100° nur sehr langsam. — Von HNO_3, besonders erwärmter, wird es, mitunter unter gefährlicher Explosion, oxydiert, mit konz. H_2SO_4 entwickelt es in der Wärme SO_2. — Mit CuO ohne Geräuch verbrennend, entwickelt das Prod. im CO_2-Strome erhitzt bei 135° PH_3, und erst bei 350° beginnt P abzudestillieren; bei 275° entsteht unter diesen Bedingungen nach: $3P_5H_3O = 2PH_3 + P_{13}H_3O_3$ ein Prod. von der Zus. $P_{13}H_3O_3$, das vielleicht ein Gemenge von $3P_4HO$ mit 1P ist. — Nicht oxydierende Säuren sind auf P_5H_3O wirkungslos; verdünnte Alkalien zersetzen nach: $P_5H_3O + 5KOH + 4H_2O = PH_3 + 3H_3 + 3KH_2PO_2 + K_2HPO_4$. NH_3 addiert sich leicht unter B. eines braunen, sehr unbeständigen Produktes. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **76**, 49 u. 173; *J. B.* **1873**, 225).

Diese Verb. enthielt wahrscheinlich neben P_4O etwas P_4H_2, der sich unter gewissen Bedingungen aus P_2J_4 bilden muß. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, 65; *C.-B.* **1900** I, 164).

		Gautier	
P	89.09	90.04	89.32
O	9.19	8.09	8.90
H	1.72	1.87	1.78
P_5H_3O	100.00	100.00	100.00

VII. $P_{13}H_3O_3$.

Bildet sich beim Erhitzen von P_5H_3O auf 275° nach: $3P_5H_3O = 2PH_3 + P_{13}H_3O_3$. — Es ist unentschiedeu, ob $P_{13}H_3O_3$ eine chemische Verb. oder ein Gemenge von 3 Mol. P_4OH mit 1 At. P ist; doch ist ersteres wahrscheinlicher. A. Gautier.

		A. Gautier	
P	88.78	89.01	88.50
O	10.56	10.31	10.77
H	0.66	0.68	0.73
$P_{13}H_3O_3$	100.00	100.00	100.00

PHOSPHOR UND STICKSTOFF.

H. Rose. *Pogg.* **24**, (1832) 308; **28**, (1833) 529; *Berzelius Jahresber.* **14**, 94.
Wöhler u. Liebig. *Ann.* **11**, (1834) 139; *Berzelius Jahresber.* **27**, 45.
A. Stock u. B. Hoffmann. *Ber.* **36**, 314; *C.-B.* **1903** I, 557.
A. Stock. *Ber.* **39**, 1995; *C.-B.* **1906** IIa, 405.

A. *Allgemeines.* — Roter P läßt sich im N-Strome bis auf 300° erhitzen, ohne Veränderung zu erleiden. H. Brereton Baker u. H. B. Dixon (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1889) 1; *J. B.* **1888**, 465).

Bei der Einw. von $NaNH_2$ auf gewöhnlichen P in Porzellangefäßen und in einer Atm. von N wird ein schokoladebraunes Pulver erhalten, welches sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit ist und intensiv nach Knoblauch riecht. — Enthält ein Amid des P neben anderen Verbb. und entwickelt beim Erhitzen an der Luft NH_3 und PH_3. Verd. Säuren, W. und A. wirken in gleicher Weise, nur daß bei der Einw. von W. und verd. Säuren auch H entwickelt wird. An der Luft wird das Prod. schnell fl. und nimmt eine hellere Färbung an. W. Philips Winter (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1484; *C.-B.* **1905** I, 139).

B. P_3N_5. *Phosphornitrid. Phosphorstickstoff.* a) *Ältere, bzw. unbestimmte Angaben.* — 1. Der Phosphorstickstoff von Rose, Wöhler u. Liebig ist Phospham (vgl. S. 206) oder doch H-haltig. H. Schiff (*Ann.* **101**, 299; *J. prakt. Chem.* **71**, 161; *C.-B.* **1857**, 362; *J. B.* **1857**, 98).

2. Balmains (*Phil. Mag. J.* **24**, (1844) 192; *Berzelius Jahresber.* **25**, 67) Phosphorstickstoff, durch Eintragen von P in erhitztes weißes Präcipitat dargestellt, ist nicht wieder untersucht worden.

3. Leitet man den Dampf von PCl_5 mit Hilfe von N-Gas über erhitztes Mg_3N_2, so wird unter lebhaftem Erglühen, aber ohne bemerkbare Gasentwicklung eine grauweißgefärbte Masse gebildet, welche durch Behandeln mit W., verd. oder h. konz. HCl von dem größten Teile des Mg befreit wird, sich aber dabei teilweise löst. — 0.142 g vom nicht gel. Teil enthielten 0.0355 g N, 0.0479 g P und 0.0115 g Mg; 0.125 g ergaben 0.024 g N, 0.045 g P und 0.018 g Mg. — Es liegt also vielleicht Phosphorstickstoff vor, der sich nach: $6PCl_5 + 5Mg_3N_2 = 15MgCl_2 + 2P_3N_5$ gebildet hat. Briegleb u. Geuther (*Ann.* **123**, 236; *Z. Chem.* **1862**, 476; *C.-B.* **1862**, 791; *J. B.* **1862**, 103). — Das Prod. war vielleicht wirklich P_3N_5. A. Stock u. B. Hoffmann.

4. Leitet man bei Rotglut PCl_3 über Mg_3N_2 mit Hilfe eines N-Stromes, so findet lebhafte Rk. statt; der Röhreninhalt wird fast weißglühend und gleichzeitig destilliert eine große Menge P ab. Verliefe die Rk. nach: $Mg_3N_2 + 2PCl_3 = 3MgCl_2 + 2PN$, so müßten 12.5 g Mg_3N_2 35.62 g $MgCl_2$ nebst 11.25 g PN liefern. Der Röhreninhalt wog nach beendeter Rk. ungefähr 30 g und bestand zum größten Teile aus $MgCl_2$ neben P. Nach dem Auslaugen mit W. hinterblieben 7.20 g eines hellbraungefärbten, 19.26 % Mg und daneben reichliche Mengen von N und P und wenig Cl enthaltenden Pulvers. Die Möglichkeit der Darst. eines Phosphornitrides auf pyrogenem Wege erscheint diesem Versuche zufolge nicht wahrscheinlich. E. A. Schneider (*Z. anorg. Chem.* **7**, 358; *C.-B.* **1894** II, 961).

b) *Bildung.* — 1. Bei der Einw. von NH_3 auf P_2S_5 und Erhitzen der Reaktionsprodukte. A. Stock u. B. Hoffmann. — 2. Beim Erhitzen von Ammoniumimidothiophosphat im NH_3-Strome. — 3. Beim Erhitzen von Imidotrithioorthophosphorsäure. — 4. Beim Erhitzen von PSN. — 5. Beim Erhitzen von P_2S_5 im NH_3-Strome auf 850°. — 6. Beim Erhitzen von Ammoniumnitrilothiophosphat. A. Stock.

c) *Darstellung.* — 1. Das bei erschöpfender Behandlung von P_2S_5 mit gasförmigem, trockenem NH_3 in einer Kältemischung entstehende Prod. wird zunächst im NH_3-Strome allmählich bis auf 230° und dann im H- oder N-Strome vorsichtig höher erhitzt; anfangs entweicht $(NH_4)_2S$, später P und S und schließlich hinterbleibt bei heller Rotgut P_3N_5. Um die letzten Anteile von S zu entfernen, muß man die Hitze fast bis zur Zers. des P_3N_5 steigern. — Es ist sehr zweckmäßig, statt der Porzellanschiffchen beiderseits offene Röhren aus Jenaer Glas anzuwenden, in welchem die Substanz von dem durchgeleiteten Gase viel vollkommener durchstrichen wird. A. Stock u. B. Hoffmann. — 2. Man erhitzt Ammoniumimidotrithioorthophosphat im NH_3-Strome allmählich auf 850° und hält diese Temp. einige Stunden konstant. — 3. Man erhitzt Ammoniumnitrilothiophosphat im NH_3-Strome auf 850°. A. Stock.

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das manchmal durch einen Hauch von rotem P oberflächlich gefärbt ist. Dieser Umstand übt auf die Zus. keinen merklichen Einfluß aus. — Ein Lösungsmittel für P_3N_5 existiert nicht. A. Stock u. B. Hoffmann.

e) *Chemisches Verhalten.* — Reagiert stets etwas sauer auf Lackmus. Diese saure Rk. läßt sich durch Auskochen mit W. oder Alkalien nicht beseitigen; sie rührt von einer geringen Verunreinigung durch H_3PO_4 her. — Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum bei heller Rotglut in P und N. Zerfällt mit H bei heller Rotglut in P und NH_3, erglüht im O-Strome bei höherer Temp., zersetzt sich beim Erhitzen im N-Strome in P und N; fängt, im Cl-Strome erhitzt, Feuer bei einer Temp., bei welcher Hartglas erweicht, und reagiert ohne äußere Wärmezufuhr weiter. — Manche Metalle, wie z. B. Mg, geben beim Erhitzen mit P_3N_5 Metallphosphide. — Reduziert viele Metalloxyde: so entsteht aus PbO bei dunkler Rotglut Pb, aus As_2O_3 ebenso As; schwieriger vollzieht sich die Reduktion mit Sb_2O_3, während ZnO beim F. des Glases noch nicht verändert wird. — Beim Kochen mit W. findet wahrscheinlich eine spurenweise Zers. nach: $P_3N_5 + 12H_2O = 3H_3PO_4 + 5NH_3$ statt. Wss. Lsgg. aller Art oder konz. HNO_3 wirken nicht ein. A. Stock u. B. Hoffmann.

Berechnet von A. Stock u. B. Hoffmann			A. Stock u. B. Hoffmann		A. Stock Nach 2)	A. Stock Nach 3)
3P	57.05		55.85	56.13	56.40	56.36
5N	42.95		41.01	42.46	42.08	42.22
		H		0.34		
		S		0.32	0.13	
P_3N_5	100.00				98.61	98.58

C. PN. — Bleibt wahrscheinlich beim Erhitzen von PN_2H (vgl. S. 206) zurück, doch ist es in dem Momente, in welchem kein H mehr entweicht, schon sehr nahe völlig zersetzt. — Gefunden in dem bei Rotglut erhaltenen Prod. 1.11% H, 38.80% N; in dem bei einer, beim Erweichen des Glases liegenden Temp. gewonnenen Prod. 0.51% H und 37.61% N; bei noch etwas höherer Temp. im Porzellanrohre im N-Strome dargestellt enthielt es 0.22% H und 28.78% N; berechnet für PN: 31.11% Stickstoff. A. Besson (*Compt. rend.* **114**, 1264; *Ber.* **25**, Ref. 561; *C.-B.* **1892** II, 151).

PHOSPHOR, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

Ältere Literatur:

H. DAVY. *Gilb.* **39**, (1811) 6.
H. ROSE. *Pogg.* **24**, (1832) 308; **28**, (1833) 529; *Berzel. Jahresber.* **14**, 94.
WÖHLER u. LIEBIG. *Ann.* **11**, (1834) 139; *Berzel. Jahresber.* **27**, 45.
GERHARDT. *Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 188; *Berzel. Jahresber.* **27**, 44. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 255; *J. Pharm.* [2] **11**, (1847) 457; *Pharm. C.-B.* **1847**, 607; *J. B.* **1847/48**, 585.

Übersicht: A. PN_2H, Phospham, S. 206. — B. $P_2N_3H_3$, Phosphorimid, S. 208. — C. PN_2H_3. — $NH_2.P:NH$. Phosphorimidamid, S. 208. — D. $P(NH_2)_3$, Phosphoramid, S. 208. — E. $P_4H.(NH_4)$, S. 209.

A. PN_2H. — N:P:NH. *Phospham.* — *Phosphorstickstoff* von H. ROSE, WÖHLER u. LIEBIG. Bereits von H. DAVY (1811) durch Erhitzen von PCl_5 in gasförmigem NH_3 erhalten.

I. *Bildung.* — 1. Entsteht bei der Zers. der Prodd., welche bei der Einw. von NH_3 auf PCl_3, PCl_5 oder PBr_3 gebildet werden., vielleicht z. B. nach: $5PCl_3 + 8NH_3 = 4PN_2H + 15HCl + 5H + P$. H. ROSE. — 2. Erhitzt man P_2S_5 mit NH_4Cl in geeigneten Mengenverhältnissen, so wird PN_2H in einer Ausbeute von mindestens 90% erhalten. R. VIDAL (*Monit. scient.* [4] **11**, II, 571; *C.-B.* **1897** II, 517). — 3. Bei der Zers. von $PCl_5,8NH_3$ durch langsames Erhitzen hinterbleibt schließlich PN_2H als Rückstand. A. BESSON (*Compt. rend.* **114**, 1264; *Ber.* **25**, Ref. 561; *C.-B.* **1892** II, 151). — 4. Bei der Einw. von NH_3 auf $P_3N_3Cl_6$ nach: $P_3N_3Cl_6 + 3NH_3 = P_3N_3(NH)_3 + 6HCl$. W. COULDRIDGE (*J. Chem. Soc.* **53**, 398; *J. B.* **1888**, 528).

II. *Darstellung.* — 1. Man leitet über trockenes PCl_5 trockenes NH_3-Gas bis zur Sättigung und erhitzt das entstandene Prod. bei Luftabschluß solange, als noch NH_4Cl sublimiert. WÖHLER u. LIEBIG. GERHARDT. — 2. Man leitet den Dampf von PCl_5 über bis zum Verdampfen erhitztes NH_4Cl. WÖHLER u. LIEBIG. GERHARDT. — 3. Man sättigt von freiem P gereinigtes, abgekühltes PCl_3 langsam mit NH_3-Gas, erhitzt das völlig trockene Prod. im CO_2-Strome bis zur Verflüchtigung des NH_4Cl und läßt darin erkalten. H. ROSE. — 4. Man erhitzt $PCl_5,8NH_3$ langsam auf 200° und wenn nichts mehr absublimiert, noch einige Zeit auf 250° bis 300°. A. BESSON.

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Lockeres, weißes Pulver. WÖHLER u. LIEBIG. GERHARDT. — Fester, weißer Körper. A. BESSON. — Unl. in Wasser. WÖHLER u. LIEBIG. GERHARDT.

IV. *Chemisches Verhalten.* — Schmilzt weder unter Luftabschluß bei ziemlich starker Rotglut, noch verdampft es. — An der Luft erhitzt, stößt es weiße Nebel von P_2O_5 aus und oxydiert sich langsam, ohne sich zu entzünden. H. ROSE. — Entwickelt beim Erhitzen NH_3, denn der Gehalt an N und H geht dabei zurück; bei heller Rotglut zerfällt es im Vakuum oder im N-Strome unter Freiwerden von Phosphor. A. BESSON. — Angefeuchtet und erhitzt liefert es HPO_3 und NH_3 nach: $PN_2H + 3H_2O = HPO_3 + 2NH_3$. GERHARDT. — Trockener H zersetzt glühendes PN_2H zu P und NH_3. — Trockenes Cl zersetzt nicht. — Wird durch Schmelzen und Destillieren mit S nicht zersetzt, wird durch verd. HNO_3 kaum verändert, durch konz. langsam zu H_3PO_4 oxydiert, H. ROSE; wird von rauchender HNO_3 nicht gelöst. PAULI. — Löst sich in konz. H_2SO_4 unter Entw. von SO_2; die Lsg. enthält H_3PO_4. — Wird durch verd. HCl oder H_2SO_4 nicht gel. oder zers. H. ROSE. — Trockner H_2S zersetzt bei Glühhitze unter B. von weißen Nebeln, die sich zu einem weißen oder gelblichweißen Pulver verdichten. Dieses Pulver entzündet sich bei Sommerwärme an der Luft und verbrennt mit starker weißer Flamme unter B. von P_2O_5. Es wird durch HNO_3 mit Heftigkeit oxydiert und bis auf etwas S gelöst; die Lsg. enthält

H_2SO_4 und H_3PO_4; in den Dämpfen von NO_2 entzündet es sich. Frisch bereitet geruchlos, erhält aber an der Luft nach längerer Zeit den Geruch nach H_2S; bildet mit W. eine milchige, nach H_2S riechende Lsg., welche bei Luftabschluß nach einiger Zeit S absetzt; die darüber stehende Fl. enthält H_3PO_4. Es entwickelt mit KOH gasförmiges NH_3, löst sich vollständig in h. KOH, nicht in wss. NH_3 oder HCl, welche dadurch milchig werden. H. Rose. — Wohl mit NH_4Cl verunreinigtes P_2S_5, da nach Gerhardt das PN_2H nicht frei von Chlorphosphamid erhalten wird. Kraut (6. Aufl. des Handb. I, 1, 525). — Trockenes HCl- oder CO_2-Gas wirken nicht zersetzend, außer daß bei Ggw. von Feuchtigkeit HCl etwas NH_4Cl bildet. H. Rose. — Verpufft heftig beim Erhitzen mit Nitraten, H. Rose, mit $KClO_3$ unter Entw. von Cl-Gas, Wöhler u. Liebig, gibt beim Glühen mit Karbonaten unter Entw. von CO_2 (und NH_3) Alkaliphosphat. H. Rose. — Alkalikarbonate reagieren bei Kirschrotglut nach: $PN_2H + 2M_2CO_3 = M_2HPO_4 + 2MOCN$; wird der Schmelze Kohle zugesetzt, so resultiert Cyanid, mit Fe ein Ferrocyanid, mit S ein Rhodanid. Mit Oxalaten erfolgt in der Hitze die Rk.: $PN_2H + M_2C_2O_4 = (CN)_2 + M_2HPO_4$. R. Vidal (*Monit. scient.* [4] **11**, II, 571; *C.-B.* **1897** II, 517). — Zersetzt sich beim Schmelzen mit KOH leicht zu K_3PO_4 und NH_3 nach: $PN_2H + 3KOH + H_2O = K_3PO_4 + 2NH_3$, oft unter Feuererscheinung, mit $Ba(OH)_2$ stets unter solcher. — Wird durch kochende Alkali-Lsgg. nicht gelöst oder zersetzt. — Trocknes NH_3-Gas wirkt nicht zersetzend. H. Rose. — Erhitztes HgO zersetzt unter Schmelzen, Feuererscheinung und B. von $Hg_3(PO_4)_2$. Auch beim Erhitzen mit CuO zeigt sich Feuererscheinung unter Entw. von NO_2. Wöhler u. Liebig.

Läßt man Dämpfe von CH_3OH oder von C_2H_5OH bei 150° bis 200° auf PN_2H einwirken, so bildet sich das Metaphosphat des primären Amins, während sich A. mit starkem ammoniakalischen Geruche nach einem sekundären Amin verflüchtigt. Die Rk. erfolgt nach: $PN_2H + 4ROH = PO_4H(NH_2R_2)_3$ und: $PO_4H(NH_2R_2)_3 = ROH + PO_3NH_3R + NHR_2$. Raymond Vidal (*Compt. rend.* **112**, 950; *Ber.* **24**, Ref. 556; *C.-B.* **1891** I, 1029; *D. R.-P.* 64346 (1891); *Ber.* **25**, (1892) Ref. 881; *C.-B.* **1892** II, 1014). — Phenol liefert Diphenylamin, mit Propylalkohol erfolgt eine verwickelte Rk.; neben Propylamin tritt Propyloxyd auf. Glycol wirkt bei seinem Kp. (210°) unter Wasserentziehung nach: $2C_2H_4(OH)_2 + PN_2H = (NH_4)_2HPO_4 + 2C_2H_2$. R. Vidal (*Compt. rend.* **115**, 123; *Ber.* **25**, Ref. 727; *C.-B.* **1892** II, 397; *Monit. scient.* [4] **11**, II, 571; *C.-B.* **1897** II, 517). — Durch Erhitzen mit H.COOH erhält man bereits bei 150° bis 200° reine HCN nach: $PN_2H + 2H.COOH = H_3PO_4 + 2HCN$. Bei Verwendung der homologen Fettsäuren entstehen die entsprechenden Alkalicyanide nach: $PN_2H + 2R.COOH = H_3PO_4 + 2RCN$. H. R. Vidal (*D. R.-P.* 101391 (1898); *C.-B.* **1899** I, 960). — Betr. B. von Diphenylaminderivaten aus PN_2H und Dioxyverbindungen vgl. H. R. Vidal (*D. R.-P.* 106823 (1896); *C.-B.* **1900** I, 743).

Nach Pauli (*Ann.* **101**, 41; *J. prakt. Chem.* **70**, 447; *J. B.* **1857**, 100) kann Phospham durch Erhitzen eines innigen Gemenges von P_2S_5 und NH_4Cl oder von PCl_5 mit NH_4Cl erhalten werden. — M. Salzmann (*Ber.* **7**, 494; *J. B.* **1874**, 229) verfuhr zur Herstellung desselben folgendermaßen: Man leitet in einem 1 m langen und etwa 2.5 cm weiten Glasrohre solange scharf getrocknetes NH_3-Gas über mäßig erhitztes PCl_5, bis keine Nebel von NH_4Cl mehr auftreten und rührt während dieser Operation, welche bei Anwendung von 30 g PCl_5 etwa eine Stunde dauert, die M. öfters mit einem Glasstabe durch. Nach beendigter Rk. wird die M. in W. aufgeschlämmt, filtriert und zwei Wochen lang mit h. W. gewaschen, bis das Waschwasser durch $AgNO_3$-Lsg. nicht mehr getrübt wird. Dann wird die Substanz mit verd. HCl, darauf mit KOH mehrere Tage digeriert, nochmals mit h. W. gewaschen, schließlich noch mit Ae. geschüttelt, um etwa vorhandenes $P_3N_3Cl_6$ zu lösen, und endlich scharf getrocknet. Ausbeute etwa 1% des angewandten PCl_5. — Das von Pauli erhaltene Prod. entwickelte beim Schmelzen mit Zink NH_3 und wurde von trocknem H_2S in der Glühhitze unter B. von P_2S_5 und NH_3 zersetzt. — Salzmann gibt folgende Eigen-

schaften für das von ihm erhaltene Präparat an: Unl. in W., A., Ae., konz. HCl, in Alkalien und verd. HNO_3; in konz. HNO_3 ist es wl., in konz. H_2SO_4 vollständig l., daraus durch Alkalien aber nicht wieder fällbar. — Mit KOH oder KNO_3 geschmolzen, wird es, oft unter Feuererscheinung, unter NH_3-Entw. gelöst. — Beim Glühen im H-Strome wird es in PH_3, roten P und NH_3 zerlegt. Bei Ausführung dieses Versuches beobachtet man stets das Erscheinen eines schwarzen Rückstandes, der aber so gering ist, daß er sich der Untersuchung entzieht. M. SALZMANN.

		GERHARDT		
P	52.5	50.4 (zweimal)		
2N	45.9			
H	1.6	0.88 (zweimal)	0.67	0.34
PN_2H	100.00			

		BESSON		
P	51.67	52.19		
2N	46.77	45.43	44.49	
H	1.66	2.04	2.11	
PN_2H	100.00			

H. ROSE (*Ann.* 11, (1834) 133) findet 52.41, 53.09, 52.53% P; LIEBIG u. WÖHLER (*Ann.* 11, (1834) 145) ermitteln den Proz.-Gehalt an P zu 51.0 bzw. 50.52%.

Zusammensetzung des Präparates:

	von PAULI				Mittel	von SALZMANN				Mittel
P	52.65	52.32	52.94		51.88	65.28	66.28			65.83
S	29.62	33.07	28.73			32.87	32.60	34.36	30.97	32.70
H	1.481	1.439	1.595	1.450	1.491	3.15	3.18			3.16

Diese Werte stimmen also nicht für Phospham PN_2H.

Infolge der Nichtflüchtigkeit kommt dem Prod. wahrscheinlich die Formel $P_3N_3(NH)_3$ zu. A. W. HOFMANN (*Ber.* **17**, 1909; *J. B.* **1884**, 365).

B. $P_2N_3H_3$. — $P_2(NH)_3$. *Phosphorimid.* — 1. $NH:P.NH_2$ (vgl. C.)) zersetzt sich zwischen 0° und 100° nach: $2(NH:P.NH_2) = NH_3 + P_2(NH_3)$. Die Zers. ist erst nach einigen Stunden vollständig. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **139**, 366; *C.-B.* **1904** II, 685). — 2. $P(NH_2)_3$ zerfällt bei 0° langsam nach: $2P(NH_2)_3 = P_2(NH)_3 + 3NH_3$. — 3. Bildet sich auch aus dem bei der Einw. von fl. NH_3 auf PJ_3 unterhalb —65° entstehenden $P(NH_2)_3$, da dieses in $NH_4J,3NH_3$ l. ist und sich mit dem Lösungsmittel langsam unter Abscheidung von $P_2(NH)_3$ umsetzt. — Braungefärbte Masse. — Zersetzt sich beim Erhitzen langsam. Beim Erhitzen im Vakuum zerfällt es schnell und geht zwischen 250° und 300° in einen rötlich gefärbten Körper über, der sich bei dunkler Rotglut, aber niemals vollständig in P und N zersetzt. — Unl. in $NH_4J,3NH_3$. C. HUGOT (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1235; *C.-B.* **1906** Ia, 319).

C. PN_2H_3. — $H_2N.P:NH$. *Phosphorimidamid.* — 1. Bildet sich wahrscheinlich als Nebenprod. bei der Einw. von fl. NH_3 auf gewöhnlichen Phosphor. R. SCHENCK (*Ber.* **36**, (1903) 4206; *C.-B.* **1904** I, 247). — 2. Leitet man mit Hilfe eines trocknen H-Stroms Dämpfe von PCl_3 in fl. NH_3 bei —78° ein, so bildet sich ein Gemenge von Phosphoramid und -imid, oder, was wegen der Konstanz der Resultate wahrscheinlicher ist, ein Körper von der Zus. $NH_2.P:NH$. Bei —23° entspricht die Rk. der Gleichung: $PCl_3 + 14NH_3 = 4(NH_4Cl.3NH_3) + NH:P.NH_2$. — Ber. für die B. des Amids 15 Mol. NH_3, für die des Imids 13.5 Mol. für 1 Mol. PCl_3, gef. 15.04 und 14.09. — Zersetzt sich zwischen 0° und 100° nach: $2(NH:P.NH_2) = NH_3 + P_2(NH)_3$. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **139**, 365; *C.-B.* **1904** II, 685).

D. PN_3H_6. — $P(NH_2)_3$. *Phosphoramid.* — Fl. NH_3 reagiert mit PBr_3 etwas unterhalb —70° nach: $PBr_3 + 15NH_3 = 3(NH_4Br,3NH_3) + P(NH_2)_3$. Man entfernt durch schnelles Waschen mit fl. NH_3 das NH_4Br. — Bildet sich auch bei der Einw. von fl. NH_3 auf PJ_3 oberhalb —65°, kann aber in diesem Falle nicht isoliert werden, da es sich mit dem gebildeten $NH_4J,3NH_3$ in Lsg. unter Abscheidung von $P_2(NH)_3$ umsetzt. — Gelblich gefärbte,

amorphe Masse. — Zersetzt sich bei 0° langsam in braungefärbtes $P_2(NH)_3$ und NH_3 nach: $2P(NH_2)_3 = P_2(NH)_3 + 3NH_3$. — Unl. in $NH_4Br,3NH_3$, l. in $NH_4J,3NH_3$. C. Hugot (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1235; *C.-B.* **1906** Ia, 319).

E. $P_4H(NH_4)$. *Ammoniumsalz des festen Phosphorwasserstoffs.* — Bildet sich offenbar bei der Einw. von fl. NH_3 auf gewöhnlichen Phosphor. R. Schenck (*Ber.* **36**, (1903) 4206; *C.-B.* **1904** I, 247). — Mit diesem Körper identisch ist nach R. Schenck das tiefschwarze Pulver, welches bei der Einw. von fl. NH_3 auf gewöhnlichen P unter Entw. von PH_3 quantitativ entsteht und nach A. Stock (*Ber.* **36**, 1120; *C.-B.* **1903** I, 1072) vielleicht als P_2NH_2 anzusehen ist.

PHOSPHOR, STICKSTOFF UND SAUERSTOFF; PHOSPHOR, STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Übersicht:

Soweit es der Umfang der einzelnen Abschnitte erforderlich macht, befinden sich Spezialübersichten an der Spitze derselben. — In jedem einzelnen Abschnitte sind — soweit vorhanden — die einzelnen Verbindungen nach dem folgenden System geordnet: 1. Nitriloverbindungen, 2. Imidoverbindungen und Derivate, 3. Imidoamidoverbindungen und Derivate, 4. Amidoverbindungen und Derivate, 5. Hydrazinsalze, 6. Ammoniumsalze, 7. Hydroxylaminsalze.

I. Derivate der unterphosphorigen Säure.

A. *Ammoniumhypophosphit.* $(NH_4)H_2PO_2$. — 1. Man zerlegt $Ba(H_2PO_2)_2$ mit $(NH_4)_2SO_4$, verdunstet das Filtrat zur Trockene und zieht mit h. A. aus. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, (1843) 193; *Ann.* **58**, (1846) 52). — 2. Man versetzt die Lsg. der H_3PO_2 oder auch die des Calcium- oder Baryumsalzes mit $(NH_4)_2CO_3$ in geringem Überschusse, filtriert, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene und kristallisiert das abgepreßte Salz aus W. oder A. um. Michaelis u. v. Arend (*Ann.* **314**, 265; *C.-B.* **1901** I, 497). — Große, unregelmäßig hexagonale Blätter, welche bei 200° ohne Verlust von W. schmelzen und beim Erkalten wieder Kristalle liefern. Zersetzt sich bei 240° unter Entw. von W. und selbstentzündlichem PH_3. Wurtz. Zuvor entweicht NH_3. H. Rose (*Pogg.* **12**, (1828) 85). — Weniger zerfließlich, als das entsprechende Kaliumsalz. Wurtz. — Löst sich sehr leicht in absol. Alkohol. Dulong (*Mém. d'Arcueil* **3**, 421; *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 141; *Schw.* **18**, (1816) 164). — Bildet unter der Einw. von $(CH_3.CO)_2O$ Phosphorsuboxyd. Michaelis u. v. Arend.

Nach Wurtz berechnen sich für $(NH_4)H_2PO_2$ 20.29% NH_3 und (sämtlicher H als H_2O berechnet) 64.16% H_2O. Er findet 20.48 bzw. 20.01% NH_3 und 65.11 bzw. 65.19% NH_3. — Michaelis u. v. Arend berechnen 37.35% P und finden 37.67% P.

B. *Hydroxylaminhypophosphit.* $(NH_3.OH)H_2PO_2$. — 1. Man zersetzt $Ba(H_2PO_2)_2$ mit NH_2OH,H_2SO_4, und zwar in einer Atmosphäre von CO_2, da das Salz in wss. Lsg. an der Luft leicht oxydiert wird; das klare Filtrat wird ohne Temperatursteigerung eingedunstet. A. Sabanejeff (*Z. anorg. Chem.* **17**, 483; *C.-B.* **1898** II, 881; *Ber.* **30**, 287; *C.-B.* **1897** I, 535; *J. russ. phys. Ges.* **30**, 403; *C.-B.* **1898** II, 764). — 2. Man setzt NH_2OH,HCl zu KH_2PO_2, so daß die Lsg. sauer reagiert, zieht mit h. absol. A. aus und fällt mit Äther. K. A. Hofmann u. V. Kohlschütter (*Z. anorg. Chem.* **16**, 469; *C.-B.* **1898** I,

1261). Vgl. Bd. II. 1. 143. — Nadelförmige, sehr hygroskopische Kristalle; A. SABANEJEFF, durch langsames Auskristallisieren feine, leicht zerfließliche Nadeln. K. A. HOFMANN u. V. KOHLSCHÜTTER. — Erleidet mit der Zeit keine Veränderung; zersetzt sich beim Erhitzen auf ungefähr 60° und schmilzt bei ungefähr 92° zu einer durchsichtigen Masse, welche bei höherer Temp. explodiert. A. SABANEJEFF. Explodiert beim Erhitzen im Rohre nach vorhergegangener Schmelzung. K. A. HOFMANN u. V. KOHLSCHÜTTER. — Ll. in W.; die wss. Lsg. zeigt die Rkk. des NH_2OH und der H_3PO_2; sie reduziert alkal. Cuprisalzlsgg. schon in der Kälte und gibt mit $BaCl_2$ keine Fällung. — Ist strukturisomer mit dem sauren Ammoniumphosphit. SABANEJEFF. (Vgl. S. 211).

	Berechnet	A. SABANEJEFF Gefunden	
N	14.17		14.43
P	31.31	30.95	31.10

K. A. HOFMANN u. V. KOHLSCHÜTTER finden (nach DUMAS) 13.5% N.

II. Derivate der phosphorigen Säure.

A. *Diamidophosphorige Säure.* H_5PN_2O. — $P(OH)(NH_2)_2$. — Neben $P(OH)(ONH_4)_2$ bei der Einw. von NH_3 auf P_4O_6 in ätherischer oder Benzollsg.; vielleicht nach: $P_4O_6 + 8NH_3 = 3P(OH)(NH_2)_2 + P(OH)(ONH_4)_2$ oder nach: 1. $P_4O_6 + 8NH_3 = 4P(OH)(NH_2)_2 + 2H_2O$ u. 2. $2H_2O + P(OH)(NH_2)_2 = (NH_4)_2HPO_3$. — Starre, weiße Masse; löst sich unter Erhitzung schnell in W.; beim Lösen in verd. HCl entwickelt sich reiner, nicht selbstentzündlicher PH_3 und die Lsg. enthält H_3PO_3. — Ber. 38.7% P, gef. 37.8%. — T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, 1027; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *Ber.* **25**, Ref. 366; *C.-B.* **1892** I, 147).

B. *Hydrazinphosphit.* a. *Saures.* $N_2H_4(H_3PO_3)_2$. — 1. Man neutralisiert eine wss. Lsg. von H_3PO_3 mit N_2H_4,H_2O unter Anwendung von Methylorange als Indikator. — 2. Man zersetzt $BaHPO_3$ mit N_2H_4,H_2SO_4. — Weniger l. als das normale Salz; kristallisiert gut und schmilzt ohne Zers. bei 82°. — Ist strukturisomer mit Ammoniumsubphosphat (vgl. S. 213). A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, 487; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403).

	Berechnet	SABANEJEFF Gefunden			
		Nach 1)	Nach 1)	Nach 1)	Nach 2)
N	14.31			14.05	13.97
P	31.61	31.47	31.56	31.51	31.47

b) *Normales.* N_2H_4,H_3PO_3. — 1. Aus $BaHPO_3$ und N_2H_4,H_2SO_4. — 2. Durch Neutralisation von H_3PO_3 mittels N_2H_4,H_2O. — Nach dem Verdampfen kristallinische Masse; in W. ll.; hygroskopisch. F. 36°. — Ist strukturisomer mit dem sauren Ammoniumamidophosphat $OP(NH_2)(ONH_4)(OH)$ (vgl. S. 217). A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, 486; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403).

	Berechnet	SABANEJEFF Gefunden		
		Nach 1)	Nach 2)	
N	24.60			24.27
P	27.18	29.65	27.31	

C. *Ammoniumphosphit.* a) *Saures.* $(NH_4)H_2PO_3$. — 1. Man neutralisiert eine Lsg. von H_3PO_3 mit NH_3 mit Hilfe von Methylorange als Indikator, und dampft vorsichtig ein, bis ein Tropfen beim Abkühlen kristallisiert. Das Eindampfen muß mit großer Vorsicht geschehen, weil sich das Salz sonst leicht zersetzen könnte. L. AMAT (*Compt. rend.* **105**, 809; *Ber.* **20**, Ref. 774; *J. B.* **1887**, 425; *Ann.*

Chim. Phys. [6] **24**, (1891) 306; *C.-B.* **1892** I, 147). A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, 484; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403). — 2. Entsteht auch beim Erhitzen von $(NH_4)_2HPO_3,H_2O$ auf 100° oder einfacher beim Aufbewahren dieses Salzes im trockenen Vakuum. L. AMAT. — Prächtige Kristalle, klinorhombische Prismen, im Vakuum, über H_2SO_4 oder bei 100° zu trocknen. L. AMAT. — Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7616 : 1 : 0.9618; β = 103°7'. Beobachtete Formen: ρ{$\bar{1}$01} vorherrschend, c{001}, r{101}, m{110}, n{120}, g{011}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *73°8'; (101) : (10$\bar{1}$) = 76°14'; (001) : ($\bar{1}$01) = 59°54'; (001) : (101) = 43°50'; (110) : (10$\bar{1}$) = *54°11'; (110) : (011) = *57°18', (011) : (001) = 43°13'. Ebene der opt. Achsen {010}. — Bleibt bei 100° unverändert, schmilzt bei gegen 123°, AMAT, ungefähr bei 120° unter teilweiser Zers., SABANEJEFF, aber die Ggw. der geringsten Spur von W. erniedrigt den F. Das geschmolzene Salz beginnt, sich bei 145° unter Verlust von NH_3, aber ohne Entw. von PH_3, zu zersetzen. Beim Abkühlen erhält man dann eine gummiartige, manchmal kleine Kristalle enthaltende Masse. Beim weiteren Erhitzen entwickeln sich NH_3 und PH_3 und H_3PO_3 bleibt zurück. — Sll. in W.; 1 g W. löst ungefähr bei 0° 1.71 g, bei 14.5° 1.90 g, bei 31° 2.60 g. — Beim Überleiten von NH_3 wird dieses bei gewöhnlicher Temp. nicht merklich, bei 100° heftig unter B. von $(NH_4)_2HPO_3$ absorbiert. L. AMAT. — Die wss. Lsg. reduziert alkalische Cuprisalzlsgg. in der Kälte nicht, bildet aber mit $BaCl_2$ einen Nd. — Ist strukturisomer mit Hydroxylaminhypophosphit. (Vgl. S. 209.) SABANEJEFF.

Kryoskopisches Verhalten beider Verbindungen. (c = Quantum des Salzes in 100 g W. t = Erniedrigung der Temp.; i = Quotient) nach A. SABANEJEFF:

$(NH_4)H_2PO_3$ c	t	i	$(NH_3OH)H_2PO_3$ c	t	i
1.0220	0.365	1.89	1.1826	0.47	2.07
2.0849	0.725	1.82	2.1655	0.78	1.88
3.1165	1.075	1.81	3.2242	1.19	1.77

			L. AMAT (1)	L. AMAT (2)
NH_3	17	17.17	16.8	16.76
H_3	3			
P	31	31.31	31.4	31.38
O_3	48			
$(NH_4)H_2PO_3$	99			

(1) *Compt. rend.* **105**, (1887) 809; (2) *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 306.

b) *Normales.* $(NH_4)_2HPO_3$. α) *Wasserfreies.* — 1. Beim kurzen Aufbewahren von $(NH_4)_2HPO_3,H_2O$ im trockenen Vakuum (s. unter β). — 2. Beim Überleiten von NH_3 über $(NH_4)H_2PO_3$ bei 100°. 1.488 g nahmen 0.225 g an Gew. zu, ber. 0.255 g. L. AMAT. — 3. Neben diamidophosphoriger Säure (vgl. S. 210) bei der Einw. von NH_3 auf P_4O_6 in ätherischer oder Benzollsg. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON. — Weißliches Pulver. — Dissoziationstension bei 73°: 1.5 cm (ungefähr). L. AMAT.

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Man übersättigt die wss. Lsg. von H_3PO_3 und läßt sie — neben konz. H_2SO_4, WURTZ (*Ann.* **58**, (1846) 66) — verdunsten. FOURCROY u. VAUQUELIN (*J. polytechn.* **4**, 655). H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 28). — 2. Als Nebenprod. bei der Einw. von P_2S_3 auf Ammoniumsulfid. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **98**, 45; *J. B.* **1884**, 362). — Große, vierseitige, mit vier Flächen zugespitzte Säulen. FOURCROY u. VAUQUELIN. H. ROSE. — Zerfließlich. H. ROSE. — Verliert im Vakuum oder beim Verdunsten der Lsg. in der Wärme NH_3, bei 100° schnell 13°/o W. mit etwas NH_3; bei längerem Erwärmen geht noch NH_3 fort. WURTZ. — Geht beim Erhitzen auf 100° oder einfacher beim Aufbewahren im trockenen Vakuum

in $(NH_4)H_2PO_3$ über. Nachdem beim Erhitzen NH_3 entwichen ist, hinterbleibt H_3PO_3, welche bei etwas stärkerem Erhitzen in PH_3 und P_2O_5 zerfällt. H. ROSE. — Gew.-Verlust in fünf Stunden gef. 26.2%, ber. 26.1% nach: $(NH_4)_2HPO_3,H_2O = (NH_4)H_2PO_4 + NH_3 + H_2O$ für $NH_3 + H_2O$. Zuerst geht W. fort; die Substanz hatte in 23 Stunden im Vakuum 13.9% an Gew. verloren und der Rückstand enthielt 24.5% NH_3; ber. nach: $(NH_4)_2HPO_3,H_2O = (NH_4)_2HPO_3 + H_2O$, für H_2O: 13.4%, für NH_3 = 25.3%. L. AMAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 308; *C.-B.* **1892** I, 147).

Für die Formel $(NH_4)H_2PO_3$ berechnen sich nach WURTZ 25% NH_3 und (sämtlicher H als H_2O berechnet) 73.16% H_2O. Er findet 25.91 bzw. 25.66% NH_3 und 72.88 bzw. 73.53 bzw. 73.42% H_2O.

D. *Hydroxylaminphosphit.* $(NH_3.OH)_2HPO_3$. (*Sekundäres.*) — Versetzt man eine konz. wss. Lsg. von Na_2HPO_3 mit der dreifach molekularen Menge von NH_2OH,HCl, so schlägt die alkal. Rk. der Lsg. in schwach sauer um. Man läßt das NaCl im Vakuum über H_2SO_4 zum größten Teile auskristallisieren und löst die zähe, gummiartige Masse in h. absol. A. War noch zuviel W. zugegen, so scheidet sich die Substanz beim Erkalten gummiartig ab; durch mehrfaches Lösen und Abscheiden aus abs. A. erhält man sie aber kristallinisch. — Farblose, lange Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben und einer Auslöschungstiefe von ca. 30°. — Verpufft beim Erhitzen unter Austritt von viel PH_3 mit grünlichgelbem Lichte. — Reduzierte FEHLING'sche und ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. stark. K. A. HOFMANN u. V. KOHLSCHÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **18**, 467; *C.-B.* **1898** I, 1261).

Vakuumtrocken	Berechnet	HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER Gefunden	
N	18.92	18.87	19.19
P	20.94	20.95	

E. *Ammoniumhydroxylaminphosphit.* $(NH_4)(NH_3.OH)HPO_3$. — 1. Kristallisierte H_3PO_3 wird unter Abkühlung mit 15%igem NH_3 neutralisiert und dann noch das Vierfache der hierzu nötigen Menge zugesetzt. Nach dem Abkühlen gibt man auf ein Mol. der Säure zwei Mol. NH_2OH,HCl hinzu und fällt nach ca. einer Stunde durch absol. A. eine konz. wss. Lsg. dieses Salzes aus. Digeriert man diese Lsg. wiederholt mit absol. A., so scheiden sich weiße, leicht verfilzende Nädelchen ab, die aus h. absol. A. solange umkristallisiert werden, bis sie chlorfrei sind. — 2. Man kann auch $(NH_4)_2HPO_3$ mit dem gleichen Gew. NH_2OH,HCl in absol. A. erhitzen und die aus dem Filtrate abgeschiedenen Nadeln durch Erwärmen mit CH_3OH vom Überschusse des NH_2OH,HCl reinigen. — Stark doppelbrechende Nadeln mit schönen Polarisationsfarben und schiefer Auslöschung. — Reduziert FEHLING'sche und ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg. stark. K. A. HOFMANN u. V. KOHLSCHÜTTER (*Z. anorg. Chem.* **16**, 466; *C.-B.* **1898** I, 1261).

Vakuumtrocken	Berechnet	HOFMANN u. KOHLSCHÜTTER Gefunden
N	21.21	21.68
P	23.48	24.22

III. Derivate der Unterphosphorsäure.

A. *Hydrazinsubphosphat.* a) $(N_2H_4)H_4P_2O_6$. — Man teilt eine wss. Lsg. von $H_4P_2O_6$ in zwei gleiche Teile, neutralisiert die eine mit N_2H_4,H_2O unter Benutzung von Methylorange als Indikator, fügt den zweiten Teil hinzu und dampft die Lsg. ein. — Die Kristalle sind in W. wl., (in 100 T. W.

ungefähr 1.5 T. bei gewöhnlicher Temp.) und schmelzen bei 152°. — Strukturisomer mit dem Ammoniumdimetaphosphat. (Vgl. S. 241.) A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, 490; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403).

	Berechnet	Sabanejeff Gefunden		
N	14.47			14.75
P	31.95	31.62	31.67	

β) $(N_2H_4)_2H_4P_2O_6$. — Durch Neutralisation der Säure mit N_2H_4,H_2O mit Methylorange als Indikator. — Kristallisiert in der Form von groben Prismen, die in W. ziemlich gut l. sind. — Gef. 26.96% P; ber. 27.43%. — A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **20**, 22; *C.-B.* **1899** I, 817).

B. *Hydrazinammoniumsubphosphat.* $(N_2H_4)(NH_3)H_4P_2O_6$. — Durch Neutralisation der Lsg. von A, α) mit NH_3 unter Anwendung von Methylorange als Indikator und Konz. ohne Erwärmen. — Kleine Kristalle; u. Mk. homogen; l. in W. — Gef. 29.17% bzw. 29.11% P; ber. 29.38% — A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **20**, 23; *C.-B.* **1899** I, 818).

C. *Ammoniumsubphosphat.* a) *Primäres.* $(NH_4)H_3P_2O_6$. — Man engt eine Lsg. von b) mit der nötigen Säuremenge auf dem Wasserbade stark ein und läßt sie im Exsikkator kristallisieren. — Kristallkörnchen; außerordentlich ll. in W.; beim Erhitzen leichter schmelzbar als b), sich im übrigen aber diesem ähnlich verhaltend. TH. SALZER (*Ann.* **211**, 32; *J. B.* **1882**, 245).

			Th. Salzer		
$[(NH_4)H_3]O_2$	53	29.61			
P_2O_4	126	70.39	69.10	70.05	70.62
$(NH_4)H_3P_2O_6$	179	100.00			

b) *Sekundäres.* $(NH_4)_2H_2P_2O_6$. — 1. Wird die Lsg. des Salzes c) oder überhaupt eine mit NH_3 übersättigte Lsg. der Säure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so nimmt die Fl. bald saure Rk. an und man kann Kristallisationen von wechselndem Säuregehalt bekommen; eine anscheinend gleichartige Kristallisation enthielt 58.8% PO_4 und gab bei 80° NH_3 ab. Wird die Lsg. jedoch solange gekocht, bis kein NH_3 mehr entweicht, so erhält man Kristalle von ziemlich einheitlicher Zusammensetzung. TH. SALZER (*Ann.* **194**, 32; *J. B.* **1878**, 224). — 2. Durch Umsetzung von 1 Mol. $(NH_4)_2SO_4$ mit 1 Mol. $BaH_2P_2O_6$. TH. SALZER (*Ann.* **211**, 31; *J. B.* **1882**, 245). A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, 488; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403). — 3. Man neutralisiert die Lsg. der freien Säure mit NH_3 unter Benutzung von Methylorange als Indikator. A. SABANEJEFF. — Entweder klare, körnige Kristalle oder sehr feine, klar bleibende bzw. etwas trübe Nadeln. — Verliert bei 110° weder NH_3 noch H_2O. TH. SALZER (*Ann.* **194**, (1878) 32). — Kann, ohne Gewichtsverlust zu erleiden, stundenlang auf 160° erhitzt werden und liefert bei stärkerem Erhitzen, wie es scheint, je nach dem Grade und der Zeitdauer der Wärmewirkung ein verschiedenes Zersetzungsprodukt, das an W. entweder nichts oder HPO_3 abgibt. Es muß dahingestellt bleiben, ob es das sogenannte Monometaphosphat oder Phosphamid ist. TH. SALZER (*Ann.* **211**, (1882) 31). — Kristallisiert gut und schmilzt bei 170°. A. SABANEJEFF. — L. in 14 T. k. und in 4 T. kochendem Wasser. TH. SALZER. Ist strukturisomer mit dem sauren Hydrazinphosphit. (Vgl. S. 210). — Kryoskopisches Verhalten beider Verbb. (c = Quantum des Salzes pro 100 g W.; t = Temperaturerniedrigung; = Quotient) nach A. SABANEJEFF:

$(NH_4)_2H_2P_2O_6$			$N_2H_4(H_3PO_3)_2$		
c	t	i	c	t	i
1.064	0.310	3.09	1.049	0.350	3.45
2.018	0.490	2.52	2.050	0.640	3.24
3.204	0.725	2.35	3.231	0.942	3.02

			Th. Salzer (1)	(2)	(3)
$(NH_4)_2O$	26	26.53			
H_2O	9	9.18			
P_2O_4	63	64.29	63.75	64.11	65.00
$(NH_4)_2H_2P_2O_6$	98	100.00			

1) Trübe Nadeln; 2) klare Nadeln; 3) klare, körnige Kristalle. Th. Salzer.
Sabanejeff berechnet 31.61 % P und findet 31.47 %.

c) *Quaternäres.* $(NH_4)_4P_2O_6,H_2O$. — Man übergießt eine 5%ige wss. Lsg. der Säure mit NH_3 im Überschusse. — Schöne, nach dem Trocknen aber sofort verwitternde und deshalb nicht zu messende Kristalle, anscheinend quadratische Säulen mit aufgesetzten Pyramidenflächen. — L. in der 30-fachen Menge W.; die Lsg. reagiert stark alkal., wird durch NH_3 nicht gefällt, verliert beim Verdunsten oder Eindampfen NH_3, so daß sie bald saure Rk. annimmt und Salz b) liefert. — Verliert schon beim Liegen an der Luft NH_3, die ursprünglich durchsichtigen Kristalle werden hierbei alsbald milchig und schmelzen beim Erwärmen unter starker Entw. von NH_3, zuletzt unter Verbrennung des entweichenden Wasserstoffs. Th. Salzer (*Ann.* **194**, 32; *J. B.* **1878**, 224).

			Th. Salzer	
$2(NH_4)_2O$	104	41.93		
P_2O_4	126	50.81		
H_2O	18	7.26	50.56	50.20
$(NH_4)_4P_2O_6,H_2O$	248	100.00		

Aus dem Säuregehalt wird auf 1 Mol. Kristallwasser geschlossen. Th. Salzer.

D. *Hydroxylaminsubphosphat.* $(NH_3OH)_2H_2P_2O_6$. — Aus $BaH_2P_2O_6$ und $NH_2OH.H_2SO_4$. — Ll. in W.; schmilzt unter Zers. bei 139°. — Strukturisomer mit saurem Hydrazinphosphat $N_2H_4(H_3PO_4)_2$ (vgl. S. 220). A. Sabanejeff (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 489; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403).

	Berechnet	Sabanejeff Gefunden		
N	12.31			12.18
P	27.19	26.90	26.88	

IV. Derivate der Orthophosphorsäure.

Übersicht: A. PNO. Phosphornitryl, S. 214. — B. $2P_2O_5,NO_2$, S. 215. — C. Imido- und Amidoverbindungen der H_3PO_4 und ihre Derivate (Spezialübersicht im Text), S. 215. — D. Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze (Spezialübersicht im Text), S. 219.

A. PNO. Phosphornitryl.

Gerhardts *Biphosphamid*; Schiffs *Monophosphamid*.

Gerhardt. *Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 188; *Berzel. Jahresber.* **27**, 44; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 255; *J. Pharm.* [3] **11**, 457; *Pharm. C.-B.* **1847**, 607; *J. B.* **1847/48**, 585. Gladstone. *Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 121; *J. B.* **1849**, 259; *Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 135 u. 353; *Ann.* **76**, (1850) 74; **77**, (1851) 314; *J. B.* **1850**, 282; *J. Chem. Soc.* [2] **7**, 15; *J. prakt. Chem.* **106**, 442; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 237; *J. B.* **1869**, 237. H. Schiff. *Ann.* **101**, 299; **103**, 168; *J. prakt. Chem.* **71**, 161; **72**, 331; *C.-B.* **1857**, 362 u. 865; *J. B.* **1857**, 98 u. 102; *Z. Chem.* [2] **5**, 609; *J. B.* **1869**, 237.

I. *Bildung und Darstellung.* — 1. Man erhitzt wohl getrocknetes Phosphamid, Gerhardt, Phosphortriamid, Schiff, bei Luftabschluß längere Zeit zum Glühen: $NH_2.PO.NH = PNO + NH_3$, bzw.: $(NH_2)_3PO = PNO + 2NH_3$. — Gladstone erhitzt in einer engen, an einem Ende offenen Glasröhre oder besser in einem O-freien Gase. — War das Phosphamid feucht, so entstehen HPO_3 und NH_3. Gerhardt.

— 2. Man erhitzt das durch Einw. von NH_3 auf $POCl_3$ erhaltene Gemenge von Amido- und Diamidophosphoroxychlorid und NH_4Cl sehr stark. GLADSTONE.

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Amorphes, weißes Pulver; schmilzt bei heller Rotglut und erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen, glasigen Masse. GLADSTONE. GERHARDT.

III. *Chemisches Verhalten.* — Verbindet sich weder mit Alkalien noch mit Säuren. GLADSTONE. GERHARDT. — Beim Schmelzen mit K_2CO_3 oder KOH liefert es K_3PO_4 und NH_3. GERHARDT. — Wird durch HNO_3 nicht angegriffen; verpufft beim Schmelzen mit KNO_3; Cl, J oder S lassen es unverändert. Beim Schmelzen in H_2S wird es dunkel, klebrig und nimmt etwas an Gew. zu. Beim Erhitzen im H-Strome entsteht NH_3; es entweichen Dämpfe von P_2O_5 oder P_4O_6 mit leichtentzündlichem PH_3, zugleich verdichtet sich W. und ein rotgefärbter Körper, wahrscheinlich unreines P_4O, sublimiert. Immer bleibt ein Teil unangegriffen zurück. GLADSTONE.

IV. *Konstitution.* — Dem Prod. kommt wegen seines hohen Schmelzpunktes und wegen seiner Beständigkeit gegen Lösungsmittel und gegen Säuren voraussichtlich die polymere Formel $P_2N_2O_2$, d. h. die Struktur $NP\langle{}^{O}_{O}\rangle PN$ zu. G. ODDO. (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 330; *C.-B.* **1899** II, 1092).

Werden PCl_5 und $NaNH_2$ im Reagenzglase in kleinen Mengen gelinde erwärmt, so erfolgt unter intensiver Flammenerscheinung eine lebhafte Rk., die man mindern kann, wenn man in einer Atm. von N arbeitet. Dabei wird ein Sublimat erhalten, das neben NH_4Cl und NaCl eine unl., im reinen Zustande nicht isolierte P-Verb. enthält. — Durch Einw. von HNO_3 oder CH_3COOH wird ein weißes, fast geschmack- und geruchloses Pulver erhalten, das vollkommen inaktiv ist. Durch dreistündiges Erhitzen mit W. auf 180°, Einw. von HFl und H_2SO_4 und durch Erhitzen mit KOH und KNO_3 wird es in NH_3 und H_3PO_4 gespalten. Enthält P und N im Verhältnisse 1 : 1. W. PHILIPS WINTER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1484; *C.-B.* **1905** I, 139).

		GERHARDT					GLADSTONE Nach 2)
N	22.6			22.4	N	22.95	
P	15.6	50.8	50.4		P	50.82	50.73
O	25.8				O	26.23	
PNO	100.00				PNO	100.00	

GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, (1869) 15).

In nach 1) dargestellten Prodd. fand GLADSTONE (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 128) 38.82 P und 16.33 N, während sich für PNO_5: 37.21 P, 16.28 N, 46.51 O und für $P_2N_2O_9$: 39.03 P, 17.07 N, 43.9 O berechnen.

B. $P_4O_{12}N$. — $2P_2O_5,NO_2$.

Bildet sich in Gestalt einer glasigen, nahezu farblosen, durchscheinenden, an den Glaswandungen fest anhaftenden Masse beim Erhitzen von $(PCl_2N)_3$ mit NO_2 im Rohre auf 200° bis 250°. — Läßt sich auch durch Erhitzen von P_2O_5 und NO_2 im Rohre auf 200° darstellen. — Zerfließt an der Luft unter Entw. von NO_2 und hinterläßt beim Erhitzen P_2O_5. — Sll. in W. unter Zers. und mit knatterndem Geräusche. BESSON u. ROSSET (*Compt. rend.* **143**, 37; *C.-B.* **1906** IIa, 587).

C. Imido- und Amidoverbindungen der Orthophosphorsäure.

Übersicht: a) *Orthophosphorsäureamidimid* $OP(NH_2)(NH)$, S. 216. — b) *Monoamidophosphorsäure.* $OP(NH_2)(OH)_2$ I. Bildung, S. 216. – II. Darstellung, S. 217. — III. Eigenschaften, S. 217. — IV. Salze. α) Allgemeines, S. 217. — β) Ammoniumsalze. 1. Saures. $OP(NH_2)(ONH_4)(OH)$, S. 217. — 2. Normales, S. 218. — γ) $OP(OH)(ONH_3.OH)(NH_2)$, S. 218. — c) α) *Diamidophosphorsäure.* $OP(NH_2)_2OH$. I. Bildung, S. 218. — II. Darstellung, S. 218. — III. Eigenschaften, S. 218. — IV. Salze. α) Allgemeines, S. 218. — β) Ammoniumsalze, S. 219. — c) β) Diamidotrihydroxylphosphorsäure. $P(NH_2)_2(OH)_3$, S. 219. — d) *Orthophosphorsäuretriamid.* $OP(NH_2)_3$, S. 219.

a) *Orthophosphorsäureamidimid.* H_3PN_2O. — $OP(NH_2)(NH)$. *Phosphamid.* SCHIFF. *Biphosphamid.* I. *Bildung und Darstellung.* — Man sättigt PCl_5 mit NH_3-Gas, entzieht der weißen M. das gebildete NH_4Cl zum größten Teile durch W. und vollständig durch kurzes Kochen mit verd. Lsgg. von K_2CO_3 oder KOH, dann mit verd. HNO_3 oder H_2SO_4 und Waschen mit W., bis beim Erhitzen einer Probe kein Sublimat von NH_4Cl mehr entsteht. GERHARDT. — Das W., mit dem der weiße, bei der Einw. von NH_3 auf PCl_5 erhaltene Rückstand gewaschen wird, enthält neben NH_4Cl kein Phosphat. Man kann das Auswaschen übrigens wochenlang fortsetzen, ohne daß das Waschwasser chlorfrei würde; schneller erlangt man die vollständige Entfernung des NH_4Cl, wenn man das Prod. mit KOH und zuletzt mit verdünnter HNO_3 oder H_2SO_4 mehrmals auskocht. Bei anhaltendem und langen Kochen mit KOH entwickelt sich fortwährend NH_3, ohne daß das Pulver sein Aussehen verändert. WÖHLER u. LIEBIG (*Ann.* 11, (1834) 142). — Man befreit das weiße Pulver am besten durch Ausziehen mit Ae. oder durch Kochen mit W., wobei sich $P_3N_3Cl_6$ mit den H_2O-Dämpfen verflüchtigt, von den Verunreinigungen und erhält den Rückstand fünf bis sechs Stunden lang im Kochen, bis eine gewaschene und getrocknete Probe bei dem Erhitzen kein Sublimat von NH_4Cl mehr gibt. GLADSTONE (*Chem. Soc. Quart. J.* 2, (1850) 121; *J. B.* **1849**, 259).

II. *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes Pulver. — Entwickelt, für sich bei Luftabschluß erhitzt, NH_3, WÖHLER u. LIEBIG, und hinterläßt PNO. GERHARDT. — Feucht erhitzt geht es nach GERHARDT vollständig, nach GLADSTONE unvollständig in NH_3 und H_3PO_4 über. — Wird Phosphamid an der Luft allmählich auf 200° bis 300° erhitzt, so entweicht NH_3, die Masse nimmt unter Oxydation an Gew. zu, wird dunkel und zerfällt mit W. in unl. PNO und l. $(NH_4)_3PO_4$. — Unl. in W.; wird aber beim Kochen damit langsam zu H_3PO_4 und NH_3 zersetzt. GERHARDT.

III. *Chemisches Verhalten.* — Cl wirkt bei keiner Temp. darauf ein. — Kochende konz. HCl ist ohne Einw. Konz. H_2SO_4 wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen werden SO_2, H_3PO_4 und NH_3 gebildet. Heiße, mäßig verd. H_2SO_4 löst ohne Gasentwicklung zu einem H_3PO_4 enthaltendem Syrup, der nach einiger Zeit Kristalle von $(NH_4)HSO_4$ nach: $PH_3N_2O + 2H_2SO_4 + 3H_2O = H_3PO_4 + 2(NH_4)HSO_4$ absetzt. GERHARDT. — Widersteht den meisten Oxydationsmitteln und wird beim Kochen mit HNO_3 oder Königswasser nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit KOH oder K_2CO_3 wird es unter Entw. von NH_3 und B. von K_3PO_4 zersetzt. Beim Schmelzen mit KNO_3 wird es langsam oxydiert; beim Erhitzen mit $KClO_3$ verpufft es. GERHARDT. — Entwickelt beim Glühen mit metallischem Cu reichlich NH_3 und liefert silberweißes Kupferphosphid neben einer rotgefärbten, wahrscheinlich aus Cuprophosphat bestehenden Substanz. WÖHLER u. LIEBIG.

IV. *Konstitution.* — Ist vielleicht das Amid einer Metaphosphimsäure, aber seine Eigenschaften deuten an, daß es wahrscheinlich eine Substanz von hohem Mol.-Gew. ist. H. N. STOKES (*Ber.* 27, 565; *Am. Chem. J.* 16, 123; *C.-B.* **1894** I, 667; *Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *Z. anorg. Chem.* 19, 42; *C.-B.* **1899** I, 11 u. 245).

		GERHARDT						
2N	35.4			34.8	35.2			
P	40.5	40.5	40.2					
3H	3.8					3.8	3.9	4.0
O	20.3							
PN_2H_3O	100.00							

		GLADSTONE		
2N	27.19	27.29	27.69	
P	31.07	32.04	31.93	30.11
3H	2.91			
5O	38.83			
$PN_2H_3O_5$				

		LIEBIG u. WÖHLER
2N	36.5	35.05
P	40.4	40.68
H_2O	23.1	
PN_2H_2O		

b) *Monoamidophosphorsäure.* H_4PNO_3. — $O=P\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$. *Phosphorsäureamid.* I. *Bildung.* — 1. Bei der Verseifung des Diphenylamidophosphats,

$PO(NH_2)(OC_6H_5)_2$, mit KOH oder NaOH. — 2. Bei der Einw. von NH_3-Gas auf Ag_3PO_4. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **15**, 198; *Ber.* **26**, Ref. 755; *C.-B.* **1893** I, 815). — 3. Bei der Einw. von trockenem NH_3-Gas auf Monochlorphosphorsäurediäthylester und Verseifen der halbflüssigen Masse. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **16**, 154; *C.-B.* **1894** I, 814). — 4. Bei der Einw. von HNO_2 auf Diamidophosphorsäure. H. N. Stokes (*Ber.* **27**, 566; *Am. Chem. J.* **16**, 123; *C.-B.* **1894** I, 667).

II. *Darstellung.* — Man zersetzt das in W. von 0° suspendierte Bleisalz, welches man aus den bei der Verseifung des Diphenylamidophosphats direkt entstehenden Alkalisalzen durch Umsetzung erhält, durch H_2S und filtriert die Lsg. vom PbS in das fünffache Vol. A., wobei die Säure sofort kristallinisch ausgefällt wird. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **15**, 198; *Ber.* **26**, Ref. 755; *C.-B.* **1893** I, 815).

III. *Eigenschaften.* — Die Säure kristallisiert in Tafeln oder anisotropen, würfelähnlichen Formen. — Unl. in A.; ll. in W.; die wss. Lsg. besitzt einen süßlichen Geschmack, verändert sich an der Luft allmählich, schneller beim Kochen und geht schließlich in $(NH_4)H_2PO_4$ über; als erstes Prod. der Zersetzung entsteht aber ein Ammoniumsalz, welches mit $AgNO_3$ einen weißen Nd. gibt und vielleicht NH_4PO_3 ist. — Die wss. Lsg. reagiert sauer. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 198).

IV. *Salze der Monoamidophosphorsäure.* α) *Allgemeines.* — Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen, $M^IHPO_3(NH_2)$ und $M^I_2PO_3(NH_2)$. — Die Salze werden durch Umsetzung der bei der Darst. der Säure entstehenden Alkalisalze mit Metallsalzlsgg. erhalten und können auch durch Einw. von NH_3-Gas auf Ag_3PO_4 gewonnen werden; sie unterscheiden sich von den Orthophosphaten namentlich dadurch, daß ausnahmslos die primären Alkalisalze saure Salze, die sekundären ebenso Normalsalze fällen; in wss. Lsg. gehen die Alkalisalze beim Erhitzen schnell, in der Kälte langsam in Salze der H_3PO_4 über. — Die Salze haben im Gegensatze zu der freien Säure neutrale Rk., ohne daß mit Lackmus, Methylorange oder Phenolphtalein ein scharfer Übergang zu erkennen wäre. H. N. Stokes.

β) *Ammoniumsalze.* 1. *Saures.* $OP(NH_2)(ONH_4)(OH)$. — Durch Zers. des sauren oder neutralen Ag-Salzes mit $(NH_4)_2S$ und Fällen mit A. — Entsteht auch bei der Fällung der ammoniakalischen Lsg. an Stelle des erwarteten normalen Salzes. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **15**, 205; *C.-B.* **1893** I, 816). A. Sabanejeff (*Z. anorg. Chem.* **17**, 486; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403). — Bildet ein prächtiges Netzwerk von Nadeln, die sich unter einem Winkel von 60° kreuzen, an der Luft beständig sind und sich sehr leicht in W. lösen. H. N. Stokes. — Kristallinisches, stabiles Pulver, welches sich bei ungefähr 120° zersetzt, ohne zu schmelzen, wobei der Rest erst bei ungefähr 305° schmilzt. — Strukturisomer mit normalem Hydrazinphosphit. (Vgl. S. 210.) A. Sabanejeff.

Kryoskopisches Verhalten beider Verbindungen (c = Quantum Salz pro 100 g W.; t = Temperaturerniedrigung; i = Quotient) nach A. Sabanejeff:

N_2H_4,H_3PO_3			$OP(NH_2)(ONH_4)(OH)$		
c	t	i	c	t	i
1.090	0.339	1.88	1.034	0.349	2.04
2.034	0.609	1.81	2.086	0.610	1.76
3.022	0.863	1.76	3.065	0.863	1.70

	Berechnet	A. Sabanejeff Gefunden		
N	24.60			24.49
P	27.18	26.85	26.88	

2. *Normales.* — Scheint, wenn es überhaupt existiert, außerordentlich leicht zersetzlich zu sein, da eine Lsg. von 1) in NH_3 durch Fällung mit A. das saure Salz liefert. H. N. Stokes.

γ) *Hydroxylaminmonoamidophosphat.* $OP(OH)(ONH_3.OH)(NH_2)$. — Durch Einw. von $NH_2OH.HCl$ auf saures Kaliummonoamidophosphat. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **15**, 206; *C.-B.* **1893** I, 815). A. Sabanejeff (*Z. anorg. Chem.* **17**, 488; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403). — Bildet glänzende rhombische Platten und Prismen; wl. in Wasser. H. N. Stokes. — Kristallinischer Nd.; wl. in W. — Zersetzt sich in trockenem Zustande bei ca. 95° unter Entw. von Gasen und verändert sich leicht beim Aufbewahren. — Strukturisomer mit normalem Hydrazinorthophosphat. (Vgl. S. 220). — Ber. 23.83% P; gef. 23.24, 23.69, 23.46%. — A. Sabanejeff.

c. α) *Diamidophosphorsäure.* $H_5PN_2O_2$. — $OP(NH_2)_2OH$. *Phosphorsäurediamid.* I. *Bildung.* — 1. Bei der Behandlung des Dichlorids der Phenylphosphorsäure mit wss. NH_3 und Verseifung des entstehenden Diamidophosphorsäureesters mit kaustischem Alkali. — 2. Bei der Zers. des primären Ag-Salzes durch H_2S und Fällen des Filtrates mit H_2S.

II. *Darstellung.* — Man mengt 2 bis 3 Mol. kaustisches Alkali und 1 Mol. Diamidophosphorsäureester mit wenig k. W. und kocht das sich erhitzende Gemisch zur Vollendung der Rk. fünf Minuten lang; die Lsg. wird hierauf in Eis abgekühlt und mit konz. Essigsäure zersetzt, wobei die Hauptmenge der Säure auskristallisiert. Aus der Mutterlauge kann der Rest des Prod. durch Zusatz von 5 oder 6 Vol. A. abgeschieden werden. Zur Reinigung wird das Kristallpulver mit A. gewaschen; es kann auch in W. gel. und mit A. wieder gefällt werden, doch entsteht dabei kein reineres Prod.

III. *Eigenschaften.* — Kristallinisch; u. Mk. sechsseitige Platten; im trockenen Zustande beständig; wl. in W.; fast unl. in A.; leicht durch Säuren zersetzbar; wird von kochenden Alkalilaugen kaum angegriffen. Bildet mit den Alkalien und den alkalischen Erden außerordentlich ll., nicht kristallisierbare Salze. HNO_2 führt die Säure in der Kälte in Monoamidophosphorsäure und schließlich in H_3PO_4 über; ein Unterschied zwischen den beiden N-Atomen kann nicht wahrgenommen werden. H. N. Stokes (*Ber.* **27**, 565; *Am. Chem. J.* **16**, 123; *C.-B.* **1894** I, 667).

H. N. Stokes
Gefunden

		1.		2.			3a.	3b.	3c.	4.
N	29.22	27.66	27.66	28.10	28.16	28.10	28.13	27.56	27.93	27.70
P	32.38	32.15					31.70	31.67	32.17	32.16

1) P : N = 1 : 1.90. Durch Essigsäure abgeschieden, wieder in W. gel. und durch A. gefällt; 2) wie 1; 3a) P : N = 1 : 1.96. Direkte Kristallisation durch Essigsäure, ohne A.; 3b) P : N = 1 : 1.97. Aus der Mutterlauge von 3a) durch A.; 3c) P : N = 1 : 1.92. Aus der Lsg. von 3a) durch A.; 4) P : N = 1 : 1.90. Aus dem primären Ag-Salze durch H_2S; gefällt mit Alkohol. — Sämtliche Präparate im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. H. N. Stokes.

IV. *Salze.* α) *Allgemeines.* — Infolge ihrer großen Löslichkeit und der Unmöglichkeit, zu kristallisieren, können die Alkali- und Erdalkalisalze der Säure nicht in analysenreinem Zustande isoliert werden. Die primären Salze haben zweifellos die Zus. $PO(NH_2)_2OM$ oder vielleicht auch $P(NH)(NH_2)(OH)(OM)$; die mehr Base enthaltenden Salze sind in einigen Fällen vielleicht Derivate dieser Säure, in andern aber ohne Frage Salze der Diamidotrihydroxylphosphorsäure (s. c. β)), da sie mit $AgNO_3$ direkt Salze dieser Säure liefern. — Am besten charakterisiert sind die beiden Silbersalze. H. N. Stokes.

β) *Ammoniumsalze.* — 1 Mol.-Gew. der freien Säure vermag sich mit 1 Mol.-Gew. NH_3 vollständig zu verbinden: mit 2 Mol.-Gew. NH_3 besitzt die Lsg. Geruch nach NH_3 und gibt mit $AgNO_3$ ein Gemenge von primärem und sekundärem Ag-Salz. H. N. Stokes.

c, β) *Diamidotrihydroxylphosphorsäure.* $H_7PN_2O_3$. — $P(NH_2)_2(OH)_3$. *Diamid der fünfbasischen Phosphorsäure.* — Diamidophosphorsäure (s. c, α)) scheint imstande zu sein, sich mit einem Mol. W. oder Base zu verbinden und so dieses Diamid zu bilden, in welchem die Amidogruppen dieselbe Rolle wie Hydroxylgruppen spielen, da in ihnen ein H-Atom durch Metalle ersetzt werden kann. — Durch Einw. von überschüssiger, mäßig starker KOH auf primäres Silberdiamidophosphat entsteht eine farblose, steife Gallerte, die wahrscheinlich das Doppelsalz $P(NH_2)_2(OAg)(OK)_2$ enthält, und aus der sich farblose Nadeln des Monokaliumdisilberdiamidotrihydroxylphosphats, $P(NH_2)_2(OAg)_2(OK).2H_2O$, abscheiden. Wird dieses mit k. W. gewaschen, so findet sofort Zersetzung in Kaliumdiamidophosphat und gelbgefärbtes Trisilberdiamidotrihydroxylphosphat, $P(NH_2)_2(OAg)_3.2H_2O$, statt; letzteres liefert bei der Behandlung mit h. W. freie Säure und β-Tetrasilberdiamidophosphat, $P(NHAg)_2(OAg)_2OH$. Das isomere α-Tetrasilbersalz, $P(NH_2)(NHAg)(OAg)_3$, entsteht dadurch, daß man die Gallerte beträchtlich mit W. verdünnt und CO_2 einleitet. Das Pentasilbersalz wird schließlich erhalten, wenn man die Gallerte soweit verdünnt, daß sie nur noch 2 bis 3% Alkali enthält und dann kocht; hierbei scheidet sich $P(NHAg)_2(OAg)_3$ aus. H. N. Stokes (*Ber.* **27**, 565; *Am. Chem. J.* **16**, 140; *C.-B.* **1894** I, 667).

d) *Orthophosphorsäuretriamid. Phosphortriamid.* H_6PN_3O. — $PO(NH_2)_3$. *Triphosphamid* von Schiff. — Man leitet völlig wasserfreies NH_3 langsam zu $POCl_3$, so daß sich die Masse nicht zu stark erhitzt, zerreibt sie, behandelt nochmals mit NH_3 und wiederholt dieses Zerreiben und Zuleiten von NH_3 bis zur völligen Sättigung, wobei man zuletzt erwärmt und gepulvert im NH_3-Gase längere Zeit stehen läßt. Hierauf wird das gebildete NH_4Cl durch k. oder kochendes W. entfernt. — Weiße, amorphe Masse, welche beim Erhitzen nach: $PO(NH_2)_3 = PNO + 2NH_3$ unter Entw. von NH_3 zu PNO zersetzt wird. — Glühverlust: gef. 36.25%, ber. 35.79%. — Wird durch langes Kochen mit HCl oder HNO_3, leichter durch Kochen mit Königswasser zersetzt. H_2SO_4 oder ein Gemenge von H_2SO_4 und HNO_3 lösen beim Erwärmen leicht zu H_3PO_4 und NH_3; dieselbe Zersetzung bewirkt schmelzendes KOH. Kochendes W., KOH und verdünnte Säuren greifen nicht an. H. Schiff (*Ann.* **101**, 300; *J. prakt. Chem.* **71**, 161; *C.-B.* **1857**, 362; *J. B.* **1857**, 98; *Z. Chem.* [2] **5**, 609; *J. B.* **1869**, 237).

Gladstone gelang die Darst. dieses Körpers nicht. Vgl. unter Amidotetraphosphorsäure (S. 232). — Weder durch Einw. von NH_3, noch von Ammoniumcarbamat auf $POCl_3$ entsteht dieses Prod. A. Mente (*Ann.* **248**, (1888) 232). — Die Existenz dieses aus einer derartigen Herstellungsweise hervorgegangenen Körpers ist sehr zweifelhaft. H. N. Stokes (*Ber.* **27**, 565; *C.-B.* **1894** I, 667).

			H. Schiff	
3N	42.0	44.1	45.60	
P	31.4	32.9	32.57	32.8
6H	6.0	6.3		
O	16.0	16.7		
$PO(NH_2)_3$	95.4	100.0		

D. Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Orthophosphorsäure.

Übersicht: I. *Hydrazinorthophosphat.* a) $N_2H_4(H_3PO_4)_2$, S. 220. — b) $N_2H_4.H_3PO_4$, S. 220. — II. *Ammoniumorthophosphat.* a) $(NH_4)H_2PO_4$, S. 220. — b) $(NH_4)_2HPO_4$, S. 221. —

c) $(NH_4)_3PO_4$. α) Mit 3 Mol. H_2O. S. 224. — β) Mit 5 Mol. H_2O, S. 225. — III. *Hydroxylaminorthophosphat.* $(NH_3OH)_3PO_4$, S. 225.

I. *Hydrazinorthophosphat.* a) *Saures.* $N_2H_4(H_3PO_4)_2$. — 1. Man setzt $Ba(H_2PO_4)_2$ mit einer Lsg. von $N_2H_4.H_2SO_4$ um. — 2. Man teilt eine Lsg. von H_3PO_4 in zwei gleiche Teile, neutralisiert den einen mit N_2H_4,H_2O unter Benützung von Methylorange als Indikator und gibt den anderen Teil hinzu. — Weniger l. als $N_2H_4.H_3PO_4$; kristallisiert sehr gut. — Ist strukturisomer mit Hydroxylaminsubphosphat $(NH_3OH)_2.H_2P_2O_6$ (vgl. S. 214). A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, 489; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403).

Kryoskopisches Verhalten beider Verbb. (c = Quantum des Salzes pro 100 g W.; t = Erniedrigung der Temp.; i = Quotient) nach A. SABANEJEFF:

$N_2H_4(H_3PO_4)_2$			$(NH_3OH)_2H_2P_2O_6$		
c	t		c	t	c
1.003	0.27	3.24	1.029	0.225	2.64
2.002	0.48	2.88	2.020	0.382	2.28
3.004	0.69	2.76	2.990	0.513	2.07

	Berechnet	SABANEJEFF Gefunden			
N	12.31			12.10	12.18
P	27.19	27.16	27.12		

b) *Normales.* $N_2H_4.H_3PO_4$. — 1. Durch Umsetzung von $BaHPO_4$ mit $N_2H_4.H_2SO_4$. — 2. Durch Neutralisation von H_3PO_4 mit N_2H_4,H_2O unter Anwendung von Methylorange als Indikator. — Sehr hygroskopisch; ll. in W.; schm. ohne Zersetzung bei ca. 82°. — Strukturisomer mit Hydroxylaminamidophosphat. (Vgl. 218). A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, 488; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403). — Kryoskopisches Verhalten beider Verbb. (c = Quantum des Salzes pro 100 g W.; t = Erniedrigung der Temp.; i = Quotient) nach A. SABANEJEFF:

$OP(OH)(ONH_4O)(NH_2)$			N_2H_4,H_3PO_3		
c	t	i	c	t	i
0.257	0.093	2.55	0.9852	0.270	1.88
0.500	0.163	2.33	1.9969	0.505	1.74
			3.0009	0.730	1.67

	Berechnet	SABANEJEFF Gefunden			
N	21.58			21.21	21.31
P	23.83	23.51	23.72		

II. *Ammoniumorthophosphat.* a) $(NH_4)H_2PO_4$ (*Primäres*). — 1. Man versetzt wss. NH_3 solange mit H_3PO_4, bis die Fl. Lackmus stark rötet und $BaCl_2$-Lsg. nicht mehr fällt. MITSCHERLICH. — 2. Man erhitzt $(NH_4)_2HPO_4$ in einer Pt-Schale auf 155°, wobei der am oberen Rande der Schale befindliche Rückstand aus dem Salze besteht. VON KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, 395; *C.-B.* **1900** II. 519). — Undurchsichtige, weiße, poröse und porzellanartige Masse. VON KNORRE. — Tetragonal; isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalze. a : c = 1 : 0.7124. Beobachtete Formen: o{111}, p{110}. (111) : (11$\bar{1}$) = *89°45'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 60°14'. Oft unsymmetrisch ausgebildet und p herrschend. — Brechungsindices nach H. TOPSØE u. CHRISTIANSEN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **31**. 1; *Pogg.* Ergänzungsband **6**, 499; *J. B.* **1873**. 140).

C	D	F	$\left(\frac{\omega}{\varepsilon}\right)_D$	Kristallachse
1.5212	1.5246	1.5314		
1.4768	1.4792	1.4847	1.0307	0.7124

Isomorph mit TlH_2PO_4. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* 1882, 283; *J. B.* **1882**, 268).

D. 1.758. H. SCHIFF; 1.779. H. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg.* bei Fr. BASSERMANN. **1873**, 13; *J. B.* **1879**, 34); D.[19] 1.803, D.[20] 1.803.

R. KRICKMEYER (*Z. physik. Chem.* **21**, 75; *C.-B.* **1896** II, 994). — Löst sich weniger leicht in W. als b). MITSCHERLICH.

Leitfähigkeit nach D. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, 14; *C.-B.* **1893** I, 294):

v	μ gef.	μ ber.	$10^4\rho$ ber.
10	60.0	60.3	165.8
20	63.3	63.4	157.6
50	67.0	67.0	149.3
100	69.0	69.2	144.5
200	71.4	71.1	140.7
500	73.6	73.1	136.8
1000	75.2	74.3	134.6
∞		79.4	126

Hydrolyse nach A. NAUMANN u. A. RÜCKER (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, 257; *C.-B.* **1906** IIb, 1634):

,0.5 Mol.

Destillat Nr.	Temp.	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	$^n/_{100}$-Säure verbraucht für Destillat	Vorlage	25 ccm Destillat
1	99.7°	756.5	6	25.75	11.60	1.80	12.12
2	99.8°	756.5	6	25.13	11.78		11.70
3	99.8°	756.5	6	25.00	11.60		11.60
4	99.8°	756.5	6	25.15	11.50		11.43
5	99.8°	756.5	6	25.15	11.18		11.11

Aus den Versuchen berechnet sich die Hydrolyse in Prozenten des Gesamtgehalts an NH_3 für $1n\text{-}NH_3$ zu 0.0476.

Bei der Einw. von 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. $(NH_4)H_2PO_4$ entsteht $2(NH_4)_2O,P_2O_5,2SO_3,3H_2O = (NH_4)HSO_4 + (NH_4)H_2PO_4$. (Vgl. den Abschnitt, P, N, S u. O). — Verhalten gegen $BaCl_2$ und $MgCl_2$: BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 197 u. 200; *C.-B.* **1902** I, 518).

MITSCHERLICH berechnet für $(NH_4)H_2PO_4$ 38.21% ($NH_3 + H_2O$) und findet 38.60 bzw. 39.39%. — v. KNORRE berechnet 14.78% NH_3 und findet 14.90%.

b) $(NH_4)_2HPO_4$ (*Sekundäres*). — Findet sich im Ischaboeguano. TH. J. HERAPATH (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, 70; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **8**, 129; *J. B.* **1849**, 775); s. auch C. U. SHEPHARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **50**, 273; *J. B.* **1870**, 1334). — 1. Aus H_3PO_4 und überschüssigem NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ und freiwilliges Verdunsten. MITSCHERLICH. — 2. Bei der Einw. von Glycol auf PN_2H bei 210° nach: $2C_2H_4(OH)_2 + PN_2H = (NH_4)_2HPO_4 + 2C_2H_2$. R. VIDAL (*Monit. scient.* [4] **11** II, 571; *C.-B.* **1897** II, 517). — 3) Beim Kochen der wss. Lsg. von Monoamidophosphorsäure. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **15**, 198; *Ber.* **26**, Ref. 755; *C.-B.* **1893** I, 815).

Große, wasserhelle Kristalle des monoklinen Systems. a : b : c = 1.0143 : 1 : 1.1980. β = 91°1'. Beobachtete Formeln: a{100}, c{001}, p{230}, r{$\bar{1}$03}, t{133}, t'{$\bar{1}$33}; prismatisch nach t ausgebildet. (133) : (1$\bar{3}$3) = *95°30'; ($\bar{1}$33) : ($\bar{1}\bar{3}$3) = 96°52'; (230) : (2$\bar{3}$0) = 113°20'; ($\bar{1}$03) : (100) *70°16'; (230) : (001) = 88°53'; (001) : (100) = 87°59'; (133) : (100) = *74°37'; (133) : (001) = 51°12'; ($\bar{1}$33) : (001) = 51°58'. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* **19**, (1821) 385). BROOKE (*Ann. Phil.* **22**, (1824) 285). RAMMELSBERG (*Hdb.* **1881** I, 511). Über die Isomorphie dieses Salzes mit Tl_2HPO_4 s. RAMMELSBERG (*Ber.* **3**, (1870) 285). — Brechungsindices nach H. TOPSOE u. C. CHRISTIANSEN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 1; *J. B.* **1873**, 140; *Pogg.* Ergänzungsband **6**, (1874) 499):

C	D	F	$\left(\frac{\omega}{\epsilon}\right)_D$	Kristallachse
1.5212	1.5246	1.5314	1.0307	0.7124
1.4768	1.4792	1.4847		

— Optisch negativ: das Brechungsverhältnis dieses optisch einachsigen Kristalls ist für den ordentlichen Strahl 1.515. für den außerordentlichen Strahl 1.476. Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**. 391; *Compt. rend.* **33**. 447; *Instit.* **1851**, 363; *J. B.* **1851**, 163; *Pogg.* **86**, (1852) 35. — D.: 1.619, H. Schiff (*Ann.* **112**, 88; *J. B.* **1859**, 16); 1.678 Buignet (*J. Pharm.* [3] **40**, 161 u. 337; *Compt. rend.* **52**. 1083; *J. B.* **1861**, 15). — Diamagnetisch. G. Meslin (*Compt. rend.* **140**. 782; *C.-B.* **1905** I, 1294). — Verwittert oberflächlich an feuchter Luft durch Verlust von NH_3. Schm. beim Erhitzen, wird dann trocken und verwandelt sich in der Glühhitze unter langsam und unvollständig erfolgendem Verlust von NH_3 in HPO_3, welcher nach Proust 62 % (ber. 60.6 %) des Salzes beträgt. — Die Kristalle verwittern etwas an der Luft infolge Verlust von NH_3. — Gewichtsverlust bei drei- bis vierstündigem Erhitzen:

t	100°	135°	155°	166°	215°	250°	285°	350°	360°
%	1.34	7.49	11.75	13.49	20.98	22.52	24.85	26.20	27.39

Wird beim Erhitzen auf 100° weiß und undurchsichtig, enthält aber noch keine $H_4P_2O_7$; bei 155° bildet der Rückstand am oberen Rande der Pt-Schale eine weiße, poröse, undurchsichtige, porzellanartige Masse von a); am Boden der Schale war der Rückstand geschmolzen und bildete nach dem Erstarren eine kristallinische, halbdurchscheinende Masse, welche neben H_3PO_4 reichliche Mengen von $H_4P_2O_7$ und Trimetaphosphorsäure enthielt. Es verläuft also die Rk. in der Hauptsache nach: $2(NH_4)H_2PO_4 = (NH_4)_2H_2P_2O_7 + H_2O$. Bei 166° besteht der Rückstand zum Teil aus einer zähflüssigen, durchscheinenden, fadenziehenden, hygroskopischen Masse, die 14.78 % NH_3 enthielt und in W. mit stark saurer Rk. ll. war; die Lsg. koaguliert Eiweiß und liefert mit $AgNO_3$ und $Zn(CH_3.COO)_2$ weiße Ndd. Neben $H_4P_2O_7$ ließ sich Trimetaphosphorsäure nur in Spuren nachweisen. Bei 216° bildete der gesamte Rückstand eine zähflüssige, fadenziehende, durchsichtige, hygroskopische Masse mit 25.33 % H_2O, 11.32 % NH_3 und 63.35 % P_2O_5, bei 280° eine durchsichtige glasartige, an der Luft oberflächlich zerfließende Masse mit 9.16 % NH_3, 15.32 % H_2O und 75.52 % P_2O_5, deren wss. Lsg. Eiweiß sofort koagulierte und mit $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Zn(CH_3.COO)_2$ starke Ndd. lieferte. Auch die auf 350° bis 360° erhitzten Rückstände enthielten noch reichliche Mengen NH_3. Die B. von unl. Metaphosphat konnte in keinem Falle beobachtet werden. G. von Knorre (*Z. anorg. Chem.* **24**, 392; *C.-B.* **1900** II, 519).

Schmeckt kühlend, salzig stechend. — L. in 4 T. k. W.; unl. in Alkohol. Mitscherlich. — Bildet leicht übersättigte Lsgg. D. Gernez (*Compt. rend.* **60**, 1027; *J. B.* **1865**, 75). Ch. Tomlinson (*Chem. N.* **18**, 2; *J. B.* **1868**, 44). — Die wss. Lsg. reagiert alkal. und verliert beim Kochen die Hälfte des NH_3. Mitscherlich.

Hydrolyse nach A. Naumann u. A. Rücker (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, 257; *C.-B.* **1906** II, 1634):

Destillat Nr.	Temp.	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm n/1-Säure verbraucht für Destillat	ccm n/10-Säure verbraucht für Vorlage	ccm n/1-Säure verbraucht für 25 ccm Destillat
			0.5 Mol.				
1	98.5° 99.0°	752.5	6	25.68	56.38	3.90	55.5
2	99.0°	752.5	6	25.25	37.30	2.20	37.13
3	99.1°	752.5	6	25.00	28.18	2.43	28.42
4	99.2°	752.5	6	25.40	22.95	1.15	22.70
5	99.3°	752.5	6	25.90	19.28	1.10	19.36
			0.125 Mol.				
1	99.3°	752.5	6.5	25.10	20.00	1.27	20.05
2	99.4°	752.5	6.5	25.03	13.52	0.57	13.67
3	99.5°	752.5	6.5	25.12	10.27	0.45	10.27
4	99.6°	752.5	6.5	25.00	8.20	0.40	8.25
5	99.7°	752.5	6.5	25.05	6.82	0.20	6.83

Destillat Nr.	Temp.	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm n/1-Säure verbraucht für Destillat	ccm n/10-Säure verbraucht für Vorlage	ccm n/1-Säure verbraucht für 25 ccm
				0.05 Mol.			
1	99.4°	752.5	6	25.15	10.12	0.75	10.14
2	99.5°	752.5	6	24.90	6.70	0.40	6.77
3	99.6°	752.5	6	24.97	4.98	0.22	5.01
4	99.7°	752.5	6	24.93	3.88	0.30	3.92
5	99.7°	752.5	6	25.20	3.05	0.12	3.04
				0.01 Mol.			
					n/10-Säure	n/100-Säure	n/10-Säure
1	99.4°	750.5	6	24.92	27.92	1.70	28.09
2	99.5°	750.5	6	24.90	17.22	0.75	17.37
3	99.6°	750.5	6	25.05	11.80	0.67	11.84
4	99.6°	750.5	6	25.70	8.55	0.33	8.65
5	99.6°	750.5	6	25.05	6.25	0.35	6.28
				0.001 Mol.			
1	99.5°	750.3	6	25.20	30.98	0.25	30.98
2	99.6°	750.3	6	25.85	20.60	0.17	20.10
3	99.6°	750.3	6	24.80	12.80	0.22	13.12
4	99.6°	750.3	6	24.90	9.03	0.12	9.17
5	99.6°	750.3	6	25.17	6.45	0.02	6.41

Aus diesen Versuchen berechnet sich die Hydrolyse in Prozenten des Gesamtgehalts an NH_3 für 2n-NH_3 zu 8.00, $^1/_2$n-NH_3 zu 11.61, $^1/_5$n-NH_3 zu 14.68, $^1/_{25}$ n-NH_3 zu 20.34 und $^1/_{250}$ n-NH_3 zu 22.43. — Die Ausflußgeschwindigkeit aus einer 37 mm langen Röhre von 0.19495 mm Durchmesser berechnet sich bei dem Drucke einer Wassersäule von 1370.8 mm und bei 12.7° für eine Lsg. 1 : 100 = 590.2 Sek. POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 76; *J. B.* **1847/48**, 140).
Leitfähigkeit nach D. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, 16; *C.-B.* **1893** I, 294):

n	μ gef.	μ ber.	$10^4\rho$ ber.
0.1	63.8	63.9	156.5
0.05	68.5	68.8	145.3
0.02	74.9	74.7	133.9
0.01	78.7	78.5	127.3
0.005	82.2	81.9	122.1
0.002	86.0	85.6	116.8
0.001	88.2	87.9	113.7
0.000		98.0	102.0

Eine Lsg. von $HgCl_2$ wird durch eine verd. Lsg. von $(NH_4)_2HPO_4$ unter B. von $HgNH_2Cl$ gefällt; konz. Lsgg. des Salzes scheiden aus $HgCl_2$-Lsg. einen dunkelrot gefärbten Nd. aus, der ein Merkuriphosphat enthält. Letzteres kann auch durch langes Auswaschen nicht völlig vom Cl befreit werden und enthält dasselbe vielleicht chemisch gebunden. D. CARNEGIE u. F. BURT (*Chem. N.* **76**, 174; *C.-B.* **1997** II, 934). — Verhalten gegen $BaCl_2$ und $MgCl_2$: BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 197 u. 200; *C.-B.* **1902** I, 518).
Eignet sich als Reserve unter Alizarinfarbstoffen. L. SPECHT u. A. HUTSCHEK (*Z. Farben- u. Textilchemie* **4**, 297; *C.-B.* **1905** II, 525).

	MITSCHERLICH		HERARATH (natürlich)				
$4NH_3$	25.86		NH_3 23.980	23.980			$(NH_3 + H_2O)$ 48.521
P_2O_5	53.80	54.43	P_2O_5 52.962		52.962		
$3H_2O$	20.34		H_2O 23.058			23.058	
$4NH_3,P_2O_5,3H_2O$	100.00		100.000				

v. KNORRE findet 24.40% NH_3; ber. 25.83%.

c) $(NH_4)_3PO_4$. *(Tertiäres, normales.)* α) *Mit 3 Mol. H_2O.* — 1. Eine konzentrierte Lsg. des Salzes b) erstarrt beim Übergießen mit konz. wss. NH_3 zu einem Kristallbrei dieses Salzes. BERZELIUS (*Gilb.* **53**, (1816) 393; **54**, (1816) 131; *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 151, 217 u. 329; **10**, (1819) 278). — 2. Drei Vol. Ammoniumphosphatlsg. (1:10) werden mit 3 Vol. NH_4Cl-Lsg. (1:8) vermischt, zu der auf etwa 60° erwärmten Mischung 2 Vol. wss. NH_3, D. 1.900 bis 1.905, gesetzt, welche man vorher mit 1 Vol. W. verd. hat, und die Fl. in einem geschlossenen Gefäße der langsamen Abkühlung überlassen. Die kristallinische Abscheidung wird nach dem Abtropfen mit etwas wss. NH_3 der gleichen D. abgewaschen, einige Stunden auf Filtrierpapier gelegt und zweimal zwischen diesem schnell abgepreßt. P. SCHOTTLÄNDER (*Z. anorg. Chem.* **7**, 343; *C.-B.* **1894** II. 1019). — Lange derbe, vierflächige Prismen mit schrägen Endflächen. — Verliert an der Luft langsam NH_3, bleibt aber, noch feucht in ein Rohr eingeschlossen, unverändert. P. SCHOTTLÄNDER. — Löst sich in w. wss. NH_3 und kristallisiert daraus beim Erkalten in kurzen Säulen. An trockner Luft ziemlich haltbar, verliert beim Kochen seiner Lsg. $^2/_3$ des darin enthaltenen NH_3. KRAUT (*C.-B.* **1855**, 894; *Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 392; *C.-B.* **1895** I. 196).

Hydrolyse nach A. NAUMANN u. A. RÜCKER (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, 258; *C.-B.* **1906** IIb, 1635):

Destillat Nr.	Temp.	Barom. mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm $^n/_1$-Säure verbraucht für Destillat	ccm $^n/_1$-Säure verbraucht für Vorlage	ccm $^n/_1$-Säure verbraucht für 25 ccm Destillat
				0.125 Mol.			
1	98.9°	753	6	25.50	32.25	4.00	32.03
2	99.1°	753	6	25.15	20.83	2.85	20.97
3	99.3°	753	6	24.75	15.22	0.92	15.47
4	99.3°	753	6	25.25	12.35	0.55	12.27
5	99.3°	753	6	25.20	9.75	1.13	9.79
				0.05 Mol.			
1	99.0°	747.5	6	25.05	15.92	1.42	16.04
2	99.2°	747.5	6	25.15	10.15	0.35	10.12
3	99.3°	747.5	6	25.13	7.42	0.72	7.46
4	99.3°	747.5	6	25.03	5.67	0.10	5.66
5	99.4°	747.5	6	24.97	4.60	0.12	4.67
				0.01 Mol.			
					$^n/_{10}$-Säure	$^n/_{100}$-Säure	$^n/_{10}$-Säure
1	99.3°	747	6	25.10	43.05	2.80	43.16
2	99.4°	747	6	24.85	26.58	0.78	26.82
3	99.5°	747	6	25.05	18.78	0.45	18.78
4	99.5°	747	6	25.00	13.50	0.30	13.53
5	99.5°	747	6	24.80	9.88	0.25	9.98
				0.001 Mol.			
					$^n/_{100}$-Säure		$^n/_{100}$-Säure
1	99.4°	747.5	6	24.95	46.42		46.50
2	99.5°	747.5	6	24.92	30.38		30.43
3	99.6°	747.5	6	24.88	20.92	0.10	21.13
4	99.6°	747.5	6	25.15	15.48		15.48
5	99.6°	747.5	6	24.93	10.22		10.26

Aus diesen Versuchen berechnet sich die Hydrolyse in Prozenten des Gesamtgehalts an NH_3 für $^3/_4$n-NH_3 zu 14.00, $^3/_{10}$n-NH_3 zu 17.53, $^3/_{50}$n-NH_3 zu 23.57, $^3/_{500}$n-NH_3 zu 25.40.

Leitfähigkeit nach: D. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, 16; *C.-B.* **1893** I, 294):

n.	μ	$10^4\rho$
0.1	42.0	238.1
0.05	45.9	217.9
0.02	52.0	192.3
0.01	55.8	179.2
0.005	59.3	168.7
0.002	63.8	156.7
0.001	68.8	145.3

Erhitzt man Al-Blech mit durch NH_3 schwach alkal. gemachter Lsg. von H_3PO_4, D. 1.275, zum Sieden, bis kein NH_3 mehr entwickelt wird, so wird das Metall stark angegriffen und in reichlicher Menge eine weiße Substanz gebildet. Zn entwickelt unter gleichen Umständen NH_3 und Wasserstoff. W. Smith (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 475; *C.-B.* **1904** II, 177). — Verhalten gegen $BaCl_2$ und $MgCl_2$: Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 197 u. 200; *C.-B.* **1902** I, 518).

Läßt sich zur Fällung des überschüssigen $Ca(OH)_2$ in den Zuckerfabriken verwenden. Kuhlmann (*Compt. rend.* **30**, 341; *Instit.* **1850**, 154; Dingl. **116**, 61; *J. B.* **1850**, 679). — Zusatz von $(NH_4)_3PO_4$ begünstigt das Wachstum der Hefe. A. Gordon Salamon u. W. de Vere Mathew (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, 376; *Monit. scient.* [3] **15**, 954; *J. B.* **1885**, 2155). — Verhalten gegen Mycoderma aceti: A. Romegialli (*Gazz. chim. ital.* **16**, 73; *J. B.* **1886**, 1871).

			Kraut					Schottländer		
										(Mittel)
$6NH_3$	102	25.12		$3NH_4$	54.03	26.65		26.43	26.97	26.70
P_2O_5	142	34.97	24.98	PO_4	94.80	46.77		47.46	47.33	47.40
$9H_2O$	162	39.91	35.70	$3H_2O$	53.88	26.58				
$6NH_3,P_2O_5,9H_2O$	406	100.00		$(NH_4)_3PO_4$	202.71	100.00				

Konnte von E. Filhol u. Senderens (*Compt. rend.* **94**, (1882) 649; **95**, 343; *J. B.* **1882**, 264) nicht erhalten werden.

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Man läßt eine Lsg. von gewöhnlichem Ammoniumphosphat in einer NH_3-Atm. neben CaO verdunsten. — Weiße kristallinische Masse, welche schon an der Luft NH_3 verliert. F. Sestini (*Gazz. chim. ital.* **9**, 301; *J. B.* **1879**, 226).

	Berechnet	F. Sestini Gefunden
$3NH_3$	21.34	21.26
$5H_2O$	37.66	36.93

III. *Hydroxylaminorthophosphat.* $(NH_3OH)_3PO_4$. (*Normales.*) — 1. Man vermischt die wss. Lsg. von NH_2OH,HCl oder NH_2OH,H_2SO_4 und Na_2HPO_4. W. Lossen (*Ann. Suppl.* **6**, 220; *Z. Chem.* **1868**, 399; *J. B.* **1868**, 672; *C.-B.* **1869**, 353). — 2. Wird auch beim Umsetzen von $Ba_2(HPO_4)_2$ mit NH_2OH,H_2SO_4 aus dem Filtrate auf Zusatz von A. erhalten. — Selbst die aus P_2O_5 an feuchter Luft entstehende HPO_3 gibt, mit NH_3 unter Kühlung neutralisiert, auf Zusatz von NH_2OH,HCl nur dieses Salz. V. Kohlschütter u. K. A. Hofmann (*Ann.* **307**, 330; *C.-B.* **1899** II, 412). — Kleine, trübe, in k. W. swl. Kristalle, deren Lsg. beim Verdunsten einen nicht kristallisierbaren Syrup liefert. — Enthält neben konz. H_2SO_4 getrocknet 15.83% P. (Ber. 15.74%.) W. Lossen. — Kugelige Aggregate, die aus feinen Nadeln bestehen. — Das in W. wl. Salz zeigt gegen die für NH_2OH und für H_3PO_4 charakteristischen Reagentien normales Verhalten. Die h. wss. Lsg. reagiert schwach sauer. — Trocknes NH_3-Gas bildet Ammoniumphosphat und setzt NH_2OH in Freiheit. In einem vorgelegten und durch Eiswasser gekühlten U-Rohr setzt sich eine schwer bewegliche Fl. ab, die eine Lsg. von NH_3 in NH_2OH darstellt. V. Kohlschütter u. K. A. Hofmann.

	Berechnet	V. KOHLSCHÜTTER u. K. A. HOFMANN Gefunden
N	21.32	21.49
P	15.73	15.92

V. Derivate der Pyro(di)phosphorsäure.

Übersicht: A. Pyrophosphornitrylsäure $N:P_2O_3(OH)$ und Ammoniumsalz $N:P_2O_3(ONH_4)$, S. 226. — B. Imido- und Amidoverbindungen und deren Derivate (Spezialübersicht im Text), S. 226. — C. Ammoniumpyrophosphat, S. 230.

A. *Pyrophosphornitrylsäure.* (*Nitrylopyrophosphorsäure.*) HP_2NO_4. — $N:P_2O_3(OH)$ — und *Ammoniumverbindung,* $N:P_2O_3(ONH_4)$. — Die Säure ist nicht im freien Zustande bekannt. — Beim Erhitzen von Kaliumtriamidopyrophosphat wird unter Entw. von 2 Mol. NH_3 (gef. 10.6% HOLMES, 10.8% GLADSTONE; ber. 15.9%) das Kaliumsalz als durchscheinende, geschmolzene Masse erhalten, die in W. unl. ist, aber fein zerrieben und mit W. diffundiert, eine Lsg. gibt, aus der HNO_3 einen, nahe die für $N:P_2O_3(OAg)$ ber. Zus. zeigenden Nd. ausscheidet. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 15; *J. prakt. Chem.* **106**, **442**; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 237; *J. B.* **1869**, 237). — Das Ammoniumsalz $N:P_2O_3(ONH_4)$ bleibt beim Erhitzen von $P_2O_3(NH_2)_3(OH)$ (vgl. S. 230), wobei 1 Mol. NH_3 entweicht (gef. 9.87%, HOLMES, 9.3%, GLADSTONE, ber. 9.71% NH_3), als graue, halbgeschmolzene Masse zurück. Es ist unl. in W., wird aber durch dieses langsam in NH_3, $P_2O_3(NH_2)(OH)_3$ mit Spuren von Tetramidotetraphosphorsäure (s. S. 233) zersetzt. Säuren scheiden aus dem Salz die freie Säure nicht ab. GLADSTONE u. HOLMES.

		GLADSTONE u. HOLMES	
2N	17.72	17.55	
2P	39.24		39.15
4H	2.53		
4O	40.51		
$N:P_2O_3(ONH_4)$	100.00		

B. *Imido- und Amidoverbindungen und deren Derivate.* — *Übersicht:* a) α) Imidodiphosphorsäure: $HN(PO(OH)_2)_2$, S. 226 und β) $HN\langle{PO(OH) \atop PO(OH)}\rangle O$, S. 227. — b) Diimidodiphosphorsäure: $H_4P_2N_2O_4$. — $NH\langle{PO-OH \atop PO-OH}\rangle NH$, S. 228. — c) Diimidodiphosphormonaminsäure: $H_5P_2N_3O_5$. — $HN\langle{P(NH_2)\!=\!O \atop P(OH)\!=\!O}\rangle NH$, S. 228. — d) Monoamidopyrophosphorsäure: $H_5P_2NO_6$. — $P_2O_3(OH)_3(NH_2)$, S. 228. — e) α) Diamidopyrophosphorsäure: $H_6P_2N_2O_5$ — $P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2$ — S. 229 und β) Ammoniumsalz derselben, $P_2O_3(ONH_4)_2(NH_2)_2$, S. 230. — f) α) Triamidopyrophosphorsäure: $P_2O_3(OH)(NH_2)_3$, S. 230 und β) Ammoniumsalz derselben, $P_2O_3(ONH_4)(NH_2)_3$, S. 230.

a) α) *Imidodiphosphorsäure.* $HN(PO(OH)_2)_2$. I. *Bildung.* — Bei der Zersetzung von Trimetaphosphimsäure (vgl. S. 235) durch stärkere Mineralsäuren.

II. *Darstellung.* — Man erhitzt Trimetaphosphimsäure mit HNO_3 ganz kurze Zeit (nicht ganz 7 Minuten), versetzt die Lsg. mit NH_3 und Magnesiamixtur, löst den aus den Magnesiumsalzen dieser Säure, von $H_4P_2O_7$ und H_3PO_4 bestehenden Nd. in HNO_3, setzt NH_3 zu, solange sich ein bleibender Nd. bildet, filtriert und fällt mit $AgNO_3$ einen weißen, hauptsächlich aus

Trisilberimidodiphosphat (s. dieses) bestehenden Nd. aus, welcher in das Natriumsalz verwandelt wird.

III. *Eigenschaften.* — In freiem Zustande nicht zu erhalten. — Ist in k., nicht zu saurer Lsg. ziemlich beständig und findet sich daher in den Zersetzungsprodukten der Trimetaphosphimsäure in nicht unbeträchtlicher Menge. — Ist wahrscheinlich identisch mit der Amidopyrophosphorsäure (vgl. S. 228), kann aber nicht die Konstitution $O\langle^{PO\langle^{NH_2}_{OH}}_{PO(OH)_2}$ besitzen, weil dann nur die B. von $H_4P_2O_7$, nicht aber auch die von H_3PO_4 aus ihr verständlich wäre; hat aber die Säure die Konstitution $HN{-PO(OH)_2 \atop -PO(OH)_2}$, so kann direkt nur H_3PO_4 entstehen; vielleicht geht die Imidodiphosphorsäure daher wegen der größeren Verwandtschaft des P zum O, als zum N zum kleinen Teile intermediär in eine Säure der Konstitution $O\langle^{PO(OH)_2}_{PO(NH_2)OH}$ über, aus der dann $H_4P_2O_7$ entsteht. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **18**, 629; *C.-B.* **1896** II, 965).

IV. *Salze.* — Das Trinatriumsalz ist ll., hat alkalische Rk. und kristallisiert nicht. Das Trisilbersalz, $P_2NO_6H_2Ag_3$, ist farblos, kristallinisch und unl. Das Tetrasilbersalz tritt in einer weißen und einer gelben Modifikation auf; erstere wird durch Waschen mit W. in letztere verwandelt. Das Magnesiumsalz ist in W. fast unl. Stokes. — Über die B. des Silbersalzes durch langsames Erhitzen des neutralen Silberamidophosphats auf 180° vgl. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **15**, 198; *Ber.* **26**, Ref. 755; *C.-B.* **1893** I, 817). — Von den Pyrophosphaten lassen sich die Imidodiphosphate durch Fällung des Natriumsalzes mit A. trennen. — Durch Erhitzen mit $CH_3.COOH$ werden die Imidodiphosphate in viel H_3PO_4 und wenig $H_4P_2O_7$ verwandelt. Aus dem Natriumsalz entstehen beim Erhitzen der mit $CH_3.COOH$ schwach angesäuerten Lsg. 15% $H_4P_2O_7$ und 85% H_3PO_4. Da $H_4P_2O_7$ bei gleicher Behandlung nur in geringem Grade in H_3PO_4 verwandelt wird, kann sie nicht ein Zwischenprod. der Spaltung der Imidodiphosphorsäure sein. Vielmehr ist es wahrscheinlich, daß beide Säuren direkt aus der Imidodiphosphorsäure entstehen. — Erhitzt man das Natriumsalz zwei bis drei Stunden mit 30%iger $CH_3.COOH$ und $Mg(CH_3.COO)_2$, so entsteht ein Nd. von $Mg_2P_2O_7$ und Magnesiumimidodiphosphat. H. N. Stokes.

a) β) $HN\langle^{PO(OH)}_{PO(OH)}\rangle O$. I. *Bildung.* — 1. Diimidodiphosphorsäure (vgl. S. 228) liefert beim Kochen mit saurer $FeCl_3$-Lsg. das Ferrisalz dieser Imidodiphosphorsäure; dieses ist swl. und deshalb als Ausgangsprodukt für die Darst. der übrigen Salze sehr gut zu gebrauchen. — 2. Bei der Einw. von Ammoniumcarbamat auf $POCl_3$ nach: a) $4POCl_3 + 3CO(ONH_4)(NH_2) = 2NH\langle^{PO\langle^{Cl}_{Cl}}_{PO\langle^{Cl}_{Cl}} + 3CO_2 + 4NH_4Cl$ und:

b) $NH\langle^{PO\langle^{Cl}_{Cl}}_{PO\langle^{Cl}_{Cl}} + 3H_2O = NH\langle^{PO\langle^{OH}}_{PO\langle_{OH}}\rangle O + 4HCl$.

II. *Darstellung.* — Man trägt in 10 g $POCl_3$ 4 g Ammoniumcarbamat ein, erwärmt einige Stunden auf 50°, löst das Reaktionsprodukt in stark salzsaurem W. und fällt mit $BaCl_2$ oder $FeCl_3$ die entsprechenden schwerlöslichen Salze.

III. *Eigenschaften.* — Die Säure ist zweibasisch und die Existenz eines basischen Baryumsalzes spricht für die Annahme einer Imidogruppe in der Säure. — Eine direkte Wasserbestimmung in den Imidodiphosphaten ist nicht wohl möglich: erhitzt man die über H_2SO_4 bis zum konstanten Gew. getrockneten Salze auf 100° bis 110°, so tritt zunächst Gewichtsabnahme ein; diese ist aber nur gering, da bald eine Gewichtszunahme erfolgt, welche keine konstante Grenze erreicht. Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit Monoamidopyrophosphorsäure. (Vgl. d).) A. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 244). — Über die B. des Ammoniumsalzes vgl. unter e, α).

b) *Diimidodiphosphorsäure.* $H_4P_2N_2O_4$. — $NH\langle{PO-OH \atop PO-OH}\rangle NH$. — I. *Bildung.* — Bei der Einw. von Ammoniumcarbamat auf $POCl_3$ nach: 1) $2POCl_3 + 3CO\langle{NH_2 \atop ONH_4}$ $= NH\langle{PO-Cl \atop PO-Cl}\rangle NH + 4NH_4Cl + 3CO_2$ und: 2) $NH\langle{PO-Cl \atop PO-Cl}\rangle NH + 2H_2O = NH\langle{PO-OH \atop PO-OH}\rangle NH + 2HCl$.

II. *Darstellung.* — Man behandelt $POCl_3$ zunächst bei gewöhnlicher Temp. und dann bei 100° mit einem Überschuß von Ammoniumcarbamat; da es aber auf diesem Wege nur schwer gelingt, ein von Imidodiphosphorsäure freies Prod. zu erhalten, verdünnt man das $POCl_3$ mit C_6H_6 und fügt langsam überschüssiges Ammoniumcarbamat hinzu.

III. *Eigenschaften.* — Die wss. Lsg. der nicht isolierten zweibasischen Säure reagiert sauer; man muß daher mit NH_3 neutralisieren und kann dann das in stark verd. Säuren unl. Baryumsalz durch $BaCl_2$ ausfällen. Außer den beiden Hydroxylwasserstoffatomen kann auch das Wasserstoffatom einer Imidogruppe gegen Metalle ausgetauscht werden. Wahrscheinlich identisch mit Diamidopyrophosphorsäure. (Vgl. e, α).) A. MENTE.

c) *Diimidodiphosphormonaminsäure.* $H_5P_2N_3O_3$. — $HN\langle{P{\langle NH_2 \atop =O} \atop P{=O \atop \langle OH}}\rangle NH$. — I. *Bildung und Darstellung.* — Durch Sättigen von $POCl_3$ mit NH_3 und nachheriges Auswaschen der weißen Salzmasse mit W. — Die B. erfolgt nach: $2POCl_3 + 8NH_3 = NH\langle{PO-NH_2 \atop PO-Cl}\rangle NH + 5NH_4Cl$ und: $NH\langle{PO-NH_2 \atop PO-Cl}\rangle NH + H_2O = NH\langle{PO-NH_2 \atop PO-OH}\rangle NH + HCl$.

II. *Eigenschaften.* — Amorphe, weiße Masse, die beim Kochen mit NaOH 1/3 ihres N als NH_3 abspaltet und hierbei in das basische Natriumsalz der Diimidodiphosphorsäure (vgl. b) übergeht und durch Ersatz der Wasserstoffatome der Imidogruppen selbst dreibasische Salze zu bilden imstande ist. — Die freie Säure rötet Lackmus nicht oder doch nur sehr schwach und verhält sich gegen wss. NH_3 wie eine einbasische Säure. Wahrscheinlich identisch mit Triamidopyrophosphorsäure. (Vgl. S. 230.) A. MENTE.

	Berechnet	A. MENTE Gefunden
N	26.7	26.5
P	39.5	39.4

d) *Monoamidopyrophosphorsäure.* $H_5P_2NO_6$. — $P_2O_3(OH)_3(NH_2)$. — 1. Bei der Zers. des pyrophosphornitrylsauren Ammoniums (vgl. S. 266) durch W. nach: $N:P_2O_3(ONH_4) + 2H_2O = P_2NH_5O_6 + NH_3$. — 2. Beim Erhitzen und anscheinend auch bei längerem Stehen einer wss. Lsg. von e, α) nach: $(NH_2)_2P_2O_3(OH)_2 + H_2O = (NH_2)P_2O_3(OH)_3 + NH_3$ vor dem sich später bildenden $(NH_4)_3PO_4$. —

3. Sättigt man die wss. Lsg. von $H_4P_2O_7$ mit NH_3 und vermischt man sie mit nicht überschüssigem Barytwasser, so wird ein Nd. gebildet, der sich wie Baryummonoamidopyrophosphat schwärzt und NH_3 entwickelt. Ähnlich verhalten sich Lsgg. von $Pb(CH_3.COO)_2$ oder $FeCl_3$ gegen eine mit NH_3 gesättigte Lsg. von $H_4P_2O_7$. — 4. Die Monoamidopyrophosphate, $(NH_2)P_2O_3(OM^I)_3$, werden durch Erhitzen von Alkalidiamidopyrophosphaten mit sauren Metallsalzlsgg. nach: $(NH_2)_2P_2O_3(OM^I)_2 + M^ICl + H_2O = (NH_2)P_2O_3(OM^I)_3 + NH_4Cl$ gefällt. Gladstone u. Holmes (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, (1864) 225; *Chem. N.* **9**, (1864) 260; *Ann. Chim. Phys.* [4] **3**, (1864) 465; *J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 340; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 113; *J. B.* **1864**, 148).

Die Salze lösen sich nicht in W., nur zum Teil in Säuren; das Ferrisalz ist besonders charakteristisch. Gladstone u. Holmes (*Proc. Roy. Soc.* **15**, (1867) 510; *J. Chem. Soc.* [2] **6**, 64; *J. prakt. Chem.* **104**, 375; *Z. Chem.* **1868**, 373; *C.-B.* **1868**, 276; *J. B.* **1868**, 187; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 38).

Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Imidodiphosphorsäure $P_2NO_7H_5$, (vgl. S. 227), A. Mente, mit der Imidodiphosphorsäure $P_2NO_6H_5$ (vgl. S. 226). H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **18**, 629; *C.-B.* **1896** II, 965).

e, α) *Diamidopyrophosphorsäure*, $H_6P_2N_2O_5$ — $P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2$ — und β) *Ammoniumsalz* derselben. I. *Bildung*. — 1. Aus $P_3N_3Cl_6$ beim Behandeln mit alkoholischen Alkalilaugen und, langsam, beim Behandeln mit W. nach: $2P_3N_3Cl_6 + 15H_2O = 3(NH_2)_2P_2O_3(OH)_2 + 12HCl$. Gladstone u. Holmes (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, (1864) 225; *Chem. N.* **9**, (1864) 260; *Ann. Chim. Phys.* [4] **3**, (1864) 465; *J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 340; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 113; *J. B.* **1864**, 148; *Proc. Roy. Soc.* **15**, (1867) 510; *J. Chem. Soc.* [2] **6**, 64; *J. prakt. Chem.* **104**, 375; *Z. Chem.* [2] **12**, 38; *C.-B.* **1868**, 276; *J. B.* **1868**, 187; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 38). — 2. Bei der Einw. von NH_3-Gas auf P_2O_5 nach: $P_2O_5 + 2NH_3 = P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2$. H. Schiff. (*Ann.* **103**, (1857) 168). H. Biltz (*Ber.* **27**, 1257; *C.-B.* **1894** II, 16). — Schiff glaubte, daß bei dieser Rk. $OP(OH)(NH)$ entsteht. Gladstone erkannte jedoch, daß e, α) gebildet wird. — Nach Mente bilden sich bei der Einw. von NH_3 auf P_2O_5 sehr wechselnde Gemische von Meta- und Pyrophosphaten mit Imidodiphosphaten, während Diimidodiphosphorsäure nicht nachzuweisen ist. Die Rk. verläuft nach: $P_2O_5 + 3NH_3 =$ $NH\langle{}^{PO-ONH_4}_{PO-ONH_4}\rangle O$. Man muß, um ein einigermaßen reines Präparat zu erhalten, das P_2O_5 an den Wänden eines großen Kolbens verstäuben, diesen mit W. kühlen und einen langsamen Strom von NH_3 einleiten. Andernfalls schmilzt das P_2O_5 zu Tropfen zusammen und die Einw. des NH_3 ist höchst unvollständig. A. Mente. — 3. Aus Mono- oder Diamidophosphoroxychlorid (s. diese) durch H_2O. — 4. Aus den höher amidierten Phosphorsäuren bei längerem Kochen mit W. oder Säuren. — 5. Beim Erhitzen von Orthophosphorsäureamidimid (vgl. S. 215) mit H_2SO_4 nach: $2PO(NH_2)NH + H_2SO_4 + 3H_2O = P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2 + (NH_4)_2SO_4$.

II. *Darstellung*. — 1. Man sättigt $POCl_3$ bei niedriger Temp. mit NH_3-Gas und behandelt das Produkt mit W.: $2POCl_3 + 2NH_3 + 3H_2O = P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2 + 6HCl$. — 2. Man tropft $POCl_3$ in wss. NH_3, D. 0.880. 3. Man wirft Stücke von PCl_5 in stärkstes, abgekühltes wss. NH_3, wodurch ein Gemenge von $P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2$ und $P_2O_3(OH)(NH_2)_3$ gebildet wird. — 4. Verbrennt man P in einem großen Gefäße, auf dessen Boden sich etwas des stärksten wss. NH_3 befindet, so bildet sich das Ammoniumsalz. Gladstone u. Holmes.

III. *Eigenschaften*. — Farblose, amorphe Masse. — Zerfällt beim Erhitzen für sich in P_2O_5 und NH_3, beim Kochen ihrer wss. Lsg. oder ihrer Salze mit überschüssigen Metallsalzlsgg. in $P_2O_3(OH)_3(NH_2)$ und NH_3. Vermischt man daher die mit H_2SO_4 stark angesäuerte Lsg. mit $FeCl_3$, bis die Fl. rot geworden

ist, und erhitzt man zum Sieden, so entsteht eine Trübung, bei größeren Mengen ein gelatinöser Nd. des Ferrisalzes, welcher sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen unter Entw. von NH_3 schwärzt; die unl. Salze der Säure zeigen dieses Verhalten nach dem Lösen in mäßig verd. H_2SO_4. — Ll. in A. und Wasser. GLADSTONE u. HOLMES.

IV. *Salze.* — Die Säure ist zweibasisch; nur gesättigte Salze sind mit Sicherheit bekannt. — Die unl. Metallsalze lösen sich sämtlich in NH_4Cl-Lsg., in Säuren schwieriger als die Orthophosphate; sie entwickeln beim Erhitzen für sich, leichter mit schmelzendem KOH Ammoniak. Die Säure kann nur durch mehrmaliges Eindampfen mit HNO_3 unter Zusatz von $KClO_3$ vollständig in H_3PO_4 umgewandelt werden, GLADSTONE u. HOLMES; H. SCHIFF. — Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit Diimidodiphosphorsäure. A. MENTE.

β) *Ammoniumdiamidopyrophosphat.* $P_2O_3(ONH_4)_2(NH_2)_2$. — Aus der Säure und NH_3. — Strahlig-kristallinische Masse. — Es ist kaum zu vermeiden, daß sich ein Teil des Salzes beim Abdampfen der wss. Lsg. unter B. von Ammoniumphosphat zersetzt und man erhält daher kein vollständig reines Salz. SCHIFF.

f. α) *Triamidopyrophosphorsäure,* $H_7P_2N_3O_4$ — $P_2O_3(OH)(NH_2)_3$ — und β) *Ammoniumsalz,* $P_2O_3(ONH_4)(NH_2)_3$. — *Pyrophosphortriamsäure.* — Man sättigt $POCl_3$, ohne auf die eintretende Erhitzung Rücksicht zu nehmen, mit NH_3-Gas, erhitzt kurze Zeit auf 220° und kocht nicht zu lange mit W.: $2POCl_3 + 8NH_3 + 2H_2O = (NH_3)_3P_2O_3(OH) + 6HCl + 5NH_3$. — Weißes, amorphes, geschmackloses Pulver, welches beim Erhitzen in NH_3 und pyrophosphornitrilsaures Ammonium, beim Kochen mit W. in $(NH_2)_2P_2O_3(OH)_2$ und NH_3, und beim Kochen mit HCl in H_3PO_4 und NH_4Cl zerfällt. Starke H_2SO_4 löst beim Erhitzen unter B. von $(NH)_2P_2O_3(OH)_2$ und $(NH_4)_2SO_4$. — Die Säure rötet angefeuchtetes Lackmuspapier und treibt CO_2 aus Karbonaten aus. — Sie bildet vier Reihen von Salzen, die 1 bis 4 At. Metall enthalten, weshalb sie GLADSTONE als $(NH)_3P_2(OH)_4$ betrachtet. — Die Salze, auch die der Alkalien sind unl. in W., zum Teil auch in Säuren. — In Metallsalzlösungen suspendiert vereinigt sich die Säure mit den Metalloxyden zu unl. Salzen. GLADSTONE u. HOLMES (*Chem. N.* **12**, (1865) 282; *J. Chem. Soc.* [2] **4**, 1; *J. prakt. Chem.* **97**, 366; *Z. Chem.* **1866**, 193; *C.-B.* **1866**, 342; *J. B.* **1866**, 147; *Proc. Roy. Soc.* **15**, (1867) 510; *J. Chem. Soc.* [2] **6**, 64; *J. prakt. Chem.* **104**. 375; *Z. Chem.* [2] **12**, 38; *C.-B.* **1868**, 276; *J. B.* **1868**, 187; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 38).

			GLADSTONE u. HOLMES							
2P	62	35.43			35.02		35.29		35.38	
3N	42	24.00	23.54	24.03		23.85		23.96		
7H	7	4.00								3.93
4O	64	36.57								
$P_2O_3(OH)(NH_2)_3$	175	100.00								

Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Diimidodiphosphormonaminsäure Vgl. S. 228). A. MENTE.

β) $P_2O_3(ONH_4)(NH_2)_3$. — Man zersetzt $(NH_4)_2CO_3$ durch die Säure. — Weiße, unl., zuammengebackene Masse. GLADSTONE u. HOLMES.

			GLADSTONE u. HOLMES			
2P	62	32.29			32.61	
4N	56	29.17	28.90	29.34		28.90
10H	10	5.21				
4O	64	33.33				
$P_2O_3(ONH_4)(NH_2)_3$	192	100.00				

C. *Ammoniumpyrophosphat.* a) *Sekundäres.* $(NH_4)_2H_2P_2O_7$. — 1. Man löst C, b) in $CH_3.COOH$ und vermischt die Lsg. mit A., wodurch ein Syrup gefällt wird, der sich in perlglänzende Blättchen verwandelt. Diese werden

durch Waschen mit A. vom $CH_3.COONH_4$ befreit. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, (1848) 141; *J. B.* **1847/48**, 346). — 2. Man erhitzt $(NH_4)_2HPO_4$ in einer Platinschale auf 155°, wobei der am Boden der Schale geschmolzene Rückstand aus diesem Salze, welches eine kristallinische, halbdurchscheinende Masse bildet, besteht. G. v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, 395; *C.-B.* **1900** II, 519). — Ll. in W.; die wss. Lsg. reagiert sauer und kann ohne B. von Orthophosphat gekocht werden. SCHWARZENBERG.

	Berechnet von SCHWARZENBERG	SCHWARZENBERG	v. KNORRE
$2NH_3$	15.98	17.24	16.00
P_2O_5	67.10	66.64	
$2H_2O$	16.92	16.12	
$(NH_4)_2H_2P_2O_7$	100.00	100.00	

b) *Normales.* $(NH_4)_4P_2O_7$. — Man übersättigt eine wss. Lsg. von $H_4P_2O_7$ mit NH_3 und vermischt mit A., wodurch sich die Fl. trübt und in 24 Stunden Kristalle absetzt. — Kleine, alkalisch reagierende Kristallblättchen; ll. in W. — Verwandelt sich beim Kochen der wss. Lsg. in C, a), beim Erwärmen mit NH_3 in $(NH_4)_3PO_4$. SCHWARZENBERG.

		SCHWARZENBERG
$4NH_3$	27.55	27.27
P_2O_5	57.87	57.76
$2H_2O$	14.58	14.97
$(NH_4)_4P_2O_7$	100.00	100.00

VI. Derivate der Tri-, Tetra- und Heptaphosphorsäure.

Übersicht: A. Diimidotriphosphorsäure, S. 231. — B. Triimidotetraphosphorsäure, S. 232. — C. Diimidodiamidotetraphosphorsäure, S. 232. — D. Monoimidotetraamidotetraphosphorsäure und NH_3-Verb. derselben, S. 232. — E. Diamidotetraphosphorsäure und Ammoniumsalz derselben, S. 232. — F. Tetraamidotetraphosphorsäure, $O_7P_4(NH_2)_4(OH)_2$, und Ammoniumsalz derselben, $O_7P_4(NH_2)_4OH(ONH_4)$, S. 233. — G. Amidoheximidoheptaphosphorsäure, S. 234.

A. *Diimidotriphosphorsäure.* $H_7P_3N_2O_8$. — $PO(OH)_2.NH.PO(OH).NH.PO(OH)_2$. — I. *Bildung.* — Bei der Zers. von Trimetaphosphimsäure (vgl. S. 235) durch Mineralsäuren.

II. *Darstellung.* — Man erhitzt Trimetaphosphimsäure kurze Zeit (ungefähr 7 Minuten lang) mit HNO_3, versetzt die Lsg. mit überschüssigem NH_3 und mit Magnesiamischung und scheidet die Säure im Filtrate durch $AgNO_3$ bei Ggw. von HNO_3 ab; das Silbersalz wird in das Natriumsalz verwandelt.

III. *Eigenschaften.* — Im freien Zustande nicht zu erhalten. — Daß die Säure die oben angegebene Konstitution besitzt, geht daraus hervor, daß sie neben einem sauren Silbersalze mit drei At. Ag auch ein Salz mit fünf At. Ag bildet. Beide Salze sind farblos, während nach Analogie mit anderen P und N enthaltenden Salzen zu erwarten wäre, daß das Silbersalz gefärbt sein würde, wenn das Ag an N gebunden wäre; wäre die Säure ein Diamid einer Triphosphorsäure, $\frac{H_2N}{HO}>PO.O.PO(OH)O.PO<\frac{NH_2}{OH}$, so wären in dem Pentasilbersalz zwei Silberatome an N gebunden. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, 629; *C.-B.* **1896** II, 965).

IV. *Salze.* — Die Säure bildet zwei Reihen von Salzen, in denen drei oder fünf H-Atome ersetzt sind. — Die Alkalisalze mit drei At. Metall reagieren neutral, die mit fünf At. alkalisch. — Das Natriumsalz $Na_3H_4P_3N_2O_8$

bildet wasserfreie, mikr. kleine Täfelchen. — Mit Ag gibt die Säure das Salz $P_3N_2O_8H_4Ag_3$, das farblose, monokline Kristalle bildet und in W. fast unl. ist. Fällt man das Trinatriumsalz aus ammoniakalischer Lsg. mit $AgNO_3$, so erhält man das Pentasilbersalz, $P_3N_2O_8H_2Ag_5$, das im frischen Zustande farblos und amorph ist, aber bald gelb und kristallinisch wird. Beim Kochen mit NH_4NO_3-Lsg. wird es wieder weiß, während die gefärbten basischen Silbersalze der Trimetaphosphimsäure dabei orangerote Färbung annehmen. Es gelingt nicht, die beiden anderen H-Atome der Säure durch Ag zu ersetzen. H. N. Stokes.

B. *Triimidotetraphosphorsäure.* $H_9P_4N_3O_{10}$. — $PO(OH)_2.NH.POOH.NH.POOH.NH.PO(OH)_2$. — Kann aus Tetrametaphosphimsäure nicht erhalten werden, da sie viel weniger stabil ist als diese. Sie wird deshalb wahrscheinlich von der Zersprengung der Kette von P- und N-Atomen, gebildet durch die Hydrolyse des Pentametaphosphimringes, abgeleitet. — Das Natriumsalz wird durch Zers. von pentametaphosphimsaurem Natrium durch h. $CH_3.COOH$ erhalten; das Silbersalz $H_5Ag_4P_4N_3O_{10}$ scheidet sich auf Zusatz von $AgNO_3$ aus der Lsg. des Natriumsalzes aus. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 51; *C.-B.* **1899** I, 245).

C. *Diimidodiamidotetraphosphorsäure.* $H_6P_4N_4O_7$. — $(NH)_2P_4O_7(NH_2)_2$. *Tetraphosphortetrimidsäure.* — Die Säure ist nicht isoliert. — Das neutrale Silbersalz derselben entsteht als gelbbrauner Nd. beim Behandeln von $(NH)P_4O_7(NH_2)_4$ (s. D. α) mit neutralen oder schwach sauren Lsgg. von $AgNO_3$. Falls es dadurch entsteht, daß 2 At. Ag an die Stelle von 1 At. H und 1 Mol. NH_4 treten, so muß die Gewichtszunahme 62.5% betragen; gef. 50.1%. Gladstone. — Ein anderes Mal wurde ein Silbersalz erhalten, das der Formel $Ag_2O_2P_4N_3H_2O_4$ entsprach.

D. α) *Monoimidotetraamidotetraphosphorsäure.* $H_9P_4N_5O_7$ — $(NH)P_4O_7(NH_2)_4$ — *Tetraphosphorpentazotsäure und Ammoniumsalz derselben.* — Bleibt beim schnellen Sättigen von $POCl_3$ mit NH_3, Erhitzen etwas über 200° und Behandeln mit W. als weiße Masse zurück. Zerfällt mit W. beim Kochen, langsam schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. der verschiedenen unter E, α), β), F, α) und V., B., d) (S. 228) beschriebenen Amidophosphorsäuren und von H_3PO_4. — Gleicht der $(NH_2)_3P_2O_3(OH)$, verbindet sich leicht mit Alkalien und zersetzt Metallsalzlösungen unter B. unl. Salze.

		Gladstone						
5N	22.22	22.4	22.12			21.95	23.29	
4P	39.36			38.52	38.41			38.80
9H	2.86							
7O	35.56							
$(NH)P_4O_7(NH_2)_4$	100.00							

β) *NH_3-Verbindung der Monoimidotetraamidotetraphosphorsäure.* $(NH_3)(NH)P_4O_7(NH_2)_4$ — *Tetraphosphorpentazotsaures Ammoniak.* — Wird durch Behandeln der Säure mit starkem. wss. NH_3 als feste, weiße Masse erhalten. (Gewichtszunahme beim Behandeln mit NH_3: gef. 5.5%, ber. 5.1%.) Gladstone.

Da dieser Körper aus dem mit NH_3 behandelten $POCl_3$ sowohl bei Ggw. von HCl, als auch von K_2CO_3 entsteht, kann er kein Ammoniumsalz sein. Gladstone.

E. α) *Diamidotetraphosphorsäure.* $H_8P_4N_2O_{11}$. — $(NH_2)_2P_4O_7(OH)_4$. — *Tetraphosphordiaminsäure und Ammoniumsalz derselben.* — Nur als NH_4-Salz bekannt. — Wird $POCl_3$ bei mäßiger Temp. mit NH_3-Gas behandelt, so entsteht ein in W. fast vollständig l. Gemenge von NH_4-Salzen der $(NH_2)_2P_2O_3(OH)_2$ und verschiedener Amidotetraphosphorsäuren, welche letzteren aus der wss. Lsg. durch A. gefällt werden. Hierbei wird entweder ein fl. Nd. von $(NH_4O)_3(HO)P_4O_7(NH_2)_2$ oder ein fester oder flockiger erhalten. Man wäscht ersteren mit A., löst in W., fällt wieder mit A. und trocknet im Vakuum über konz. H_2SO_4. — Das *tertiäre Ammoniumdiamidotetraphosphat* ist eine halbflüssige, sehr hygroskopische Masse, die durch Kochen mit HCl in H_3PO_4 und NH_4Cl zersetzt wird. — Für sich auf 100° erhitzt, verwandelt es sich unter Entw. von NH_3 und eines nach Nikotin riechenden Körpers in eine feste, weiße Masse, die hauptsächlich $(NH_4)_3O_3P_2O_3(NH_2)$ zu sein scheint. —

Zers. bei höheren Tempp. s. E. β). — Es vereinigt sich mit NH_3 zu einer in W. wenig, in A. ll. Fl. und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. K. KOH zersetzt unter Entw. von NH_3. Die wss. Lsg. des NH_4-Salzes wird durch viele Metallsalze gefällt; das Salz kann aber aus diesen Ndd. nicht wieder gewonnen werden, auch enthalten die Ndd. weniger als 5 At. N auf 1 At. Metall und sind wahrscheinlich Gemenge von verschiedenen Amidopyrophosphorsäuren mit F, α). — Der durch $AgNO_3$ erzeugte Nd. ist weiß, flockig, etwas l. in W., der durch $AgNO_3$ bei Ggw. von NH_3 erzeugte gelb und schwer. Wird aber das NH_4-Salz mit A. bedeckt ein Jahr sich selbst überlassen, so verwandelt es sich in Kristalle, deren wss. Lsg. durch Silbersalze, nicht durch Ferrisalze, gefällt wird, und die beim Verdunsten mit W. in H_3PO_4 und NH_3 zerfallen. Also sind diese Kristalle wohl das NH_4-Salz einer neuen Säure. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] **6**, 261; *Z. Chem.* **1868**, 602; *J. prakt. Chem.* **105**, 290; *J. B.* **1868**, 189; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 38).

		GLADSTONE				
5N	18.09	17.70			17.65	
4P	32.04		31.63	31.58		31.68
11O	4.39					
17H	45.48					
$(NH_2)_2P_4O_7(ONH_4)_3(OH)$	100.00					

β) $H_{16}P_4N_4O_{12}$. — Erhitzt man den vorigen Körper, E. α), auf 220°, so wird unter Entw. von NH_3 ein Rückstand erhalten, welchen k. W. in l. $(NH_2)_2P_2O_3(OH)_2$, vielleicht auch $(NH_2)_4P_4O_7(OH)_2$ und einen in k. W. unl. Teil zerlegt. Letzterer ist ll. in w. W. und verd. Säuren, zerfällt aber dabei in $(NH_2)_2P_2O_3(NH_2)_2$. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 21; *J. prakt. Chem.* **106**, 442; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 237; *J. B.* **1869**, 237).

	Berechnet	GLADSTONE Gefunden
N	14.43	14.18
P	31.96	32.36
4H	4.12	

Vielleicht sekundäres Ammoniumdiamidotetraphosphat, nach: $(NH_2)_2P_4O_7(ONH_4)_3(OH) - NH_3 = (NH_2)_2P_4O_7(ONH_4)_2(OH)_2$. GLADSTONE.

F. α) *Tetraamidotetraphosphorsäure.* $H_{10}P_4N_4O_9$ — $(NH_2)_4P_4O_7(OH)_2$ — *Tetraphosphortetraminsäure und* β) *Ammoniumsalz derselben.* — Entsteht bei der Zers. der durch $(NH_2)_2P_4O_7(OH)_4$ in Metallsalzlsgg. hervorgerufenen Ndd. — Hat man nach E. α) (s. S. 232) das aus $POCl_3$ und NH_3 erhaltene Prod. aus der wss. Lsg. durch A. gefällt, so erhält man, wie oben erwähnt, bisweilen einen festen, flockigen Nd. Dieser besteht größtenteils aus der Säure und etwas des fl. Körpers E. α). Um letzteren in $(NH_2)_4P_2O_7(OH)_2$ überzuführen, löst man in W., fügt viel Mineralsäure hinzu, fällt durch A. und wiederholt diese Operation mehrmals, bis der flockige Nd. ziemlich unl. in W. und nach dem Trocknen zerreiblich geworden ist: $P_4N_5H_{17}O_{11} + HCl = NH_4Cl + 2H_2O + (NH_2)_4P_4O_7(OH)_2$. — Entsteht ferner neben $(NH_2)_2P_2O_3(OH)_2$ und $(NH_2)_3P_2O_3(OH)$ bei der Einw. von k. konz. HNO_3, von K_2CO_3 oder KOH auf $(NH_4)_3HO_4P_4O_7(NH_2)_2$ nach: $(NH_4O)_3(HO)P_4O_7(NH_2)_2 + KOH = NH_3 + 3H_2O + (KO)(HO)P_4O_7(NH_2)_4$. — Auch beim Kochen dieses Salzes mit W. wird es nach: $P_4N_5H_{17}O_{11} = 2H_2O + (NH_4O)HOP_4O_7(NH_2)_4$ gebildet. Nebenher gehen aber tiefere Zerss., so daß schließlich $H_4P_2O_7$ und NH_3 nach: $P_4H_{17}N_5O_{11} + 3H_2O = 5NH_3 + 2H_4P_2O_7$ gebildet werden. — Die wss. Lsg. der Säure gibt mit H_2PtCl_6 keinen Nd. — Die Säure verbindet sich mit Basen und wird durch Säuren anscheinend unverändert wieder ausgeschieden. GLADSTONE.

		GLADSTONE	
4N	16.76		16.75
4P	37.12	39.96	
10H	3.00		
9O	43.12		
$(NH_2)_4P_4O_7(OH)_2$	100.00		

β) *Ammoniumtetraamidotetraphosphat.* $(NH_4O)(HO)P_4O_7(NH_2)_4$. — Durch Neutralisieren der Säure mit NH_3. — Gleicht der Säure, ist in W. l., daraus durch A. fällbar. Beim Trocknen im Vakuum scheint das NH_3 vollständig zu entweichen. (Gef. 19.3%, ber. 19.9% NH_3). GLADSTONE.

G. *Amidohexımidoheptaphosphorsäure.* $H_{16}P_7N_7O_{15}$. — Bildet sich in Gestalt des Natriumsalzes bei der Verseifung von Heptaphosphornitrylchlorid in ätherischer Lsg. an Stelle der erwarteten Heptametaphosphimsäure. — Das Silbersalz enthält 7 At. Ag und hat somit die Zus. eines Salzes der offenkettigen Säure. — Das Natriumsalz wird durch Säuren unter B. von Tetrametaphosphimsäure (vgl. 237) zersetzt. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 55; *C.-B.* **1899** I, 245).

VII. Derivate der Metaphosphorsäure.

Übersicht: A. Nitrilotrimetaphosphorsäure, S. 234. — B. Metaphosphimsäuren und Derivate. Spezialübersicht im Text, S. 235. — C. Ammoniummetaphosphat, S. 241.

A. *Nitrilotrimetaphosphorsäure.* $H_2P_3NO_7$. — $N{\lt}\begin{matrix}PO{\lt}^{OH}_{>O}\\PO{\lt}^{O}_{O}\\PO{\lt}^{O}_{OH}\end{matrix}$. I. *Bildung.* — Wird das zur Darst. der Imidodiphosphorsäure (vgl. 227) dienende Reaktionsprodukt vorsichtig auf 290° bis 300° im Luftbade erhitzt, so tritt, ohne daß die Masse schmilzt, eine beträchtliche Verminderung des Vol. ein. Es entweicht NH_3 und der Rückstand ist ein weich anzufühlendes, stäubendes, weißes Pulver, aus dem sich bei Behandlung mit k. W. nur NH_4Cl löst, während ein etwas gelblich gefärbtes, amorphes, noch viel Cl enthaltendes Pulver zurückbleibt. Es löst sich leicht in wss. NH_3; versetzt man diese Lsg. mit HNO_3 oder HCl bis zur stark sauren Rk., so entsteht eine geringe Menge eines weißen Nd., während eine andere Säure in Lsg. bleibt. Diese Lsg. gibt mit fast sämtlichen Metallsalzen Ndd., die zum Teil als dickliche Öle ausfallen; sie enthält die Nitrilotrimetaphosphorsäure, welche nach:

$$3NH{\lt}\begin{matrix}POCl_2\\POCl_2\end{matrix} - NH_3 = 2N{\lt}\begin{matrix}POCl_2\\POCl_2\\POCl_2\end{matrix} \text{ und: } N{\lt}\begin{matrix}POCl_2\\POCl_2\\POCl_2\end{matrix} + 4H_2O = N{\lt}\begin{matrix}PO{\lt}^{OH}_{O}\\PO{\lt}^{O}_{O}\\PO{\lt}_{OH}\end{matrix} + 6HCl$$

entstanden ist. A. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 244).

II. *Darstellung.* — 150 g $POCl_3$ werden in einen großen, mit Eiswasser gekühlten ERLENMEYER-Kolben gebracht und mit 150 g Ammoniumcarbamat in ganz kleinen Anteilen versetzt. Der Überschuß an Carbamat ist zweckmäßig und vergrößert die Ausbeute. Man arbeitet so langsam, daß zu keiner Zeit eine Verflüchtigung des Carbamats eintritt und sorgt außerdem durch Schütteln dafür, daß die Masse sich gehörig mischt. Nach dem Eintragen des gesamten Carbamats wird ein weiteres Glasrohr von 1 m Länge, am oberen Ende mit einem $CaCl_2$-Rohre versehen, aufgesetzt, und der Kolben 24 Stunden sich selbst bei gewöhnlicher Temp. überlassen, damit sich die Rk. ruhig vollenden kann. Es entsteht eine weiße Salzmasse, die durch heftiges Schütteln zu feinem Pulver zerstäubt wird, um alles mit dem Überschusse des Carbamats gehörig zu mengen. Man bringt dann den Kolben in ein Luftbad und erhitzt ihn sechs Stunden auf 290°; nach dieser Zeit ist der Inhalt an den h. Glaswänden etwas geschmolzen oder gesintert; die geschmolzene Masse ist N-frei und in W. l., die Lsg. enthält HPO_3. Man muß sich auf das sorgfältigste davor hüten, daß diese geschmolzene Masse mit dem übrigen Inhalte des Kolbens vermischt wird, bringt daher am besten den ganzen Kolbeninhalt, ohne ihn zu schütteln oder zu pulvern,

auf ein engmaschiges Drahtnetz und siebt das staubförmige Pulver ab, welches allein brauchbar ist. Dieses Pulver wird durch Dekantation mit k. W. solange ausgewaschen, bis die Rk. auf Cl ganz schwach geworden ist; dann bringt man eine größere Menge von 5%igem wss. NH_3 hinzu, erwärmt damit bis zur klaren Lsg. und läßt erkalten. Die k. Lsg. wird mit HCl versetzt und der Nd. abfiltriert; das Filtrat ist eine chlorwasserstoffsaure Lsg. der reinen Nitrilotrimetaphosphorsäure mit NH_4Cl gemengt. A. MENTE.

III. *Eigenschaften.* — Die freie Säure ist nicht isolierbar; ihre wss., aus dem Ba- oder Pb-Salze mit H_2SO_4, bzw. H_2S erhaltene Lsg., welche sich, ohne Veränderung zu erleiden, eindampfen läßt, kristallisiert nicht. A. MENTE.

IV. *Salze.* — Die Lsg. der S. gibt mit fast sämtlichen wasserlöslichen Metallsalzen Ndd., jedoch keine Fällung mit $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$ und $FeSO_4$. Die meisten Ndd. fließen beim Schütteln zu einem dicken Öl zusammen und trocknen zu einem harten Glase ein, welches stets ein Mol. H_2O enthält. Die pulverförmigen Ndd. sind teils wasserfrei, teils enthalten sie ebenfalls ein Mol. H_2O. — Die Alkalisalze sind wasserlöslich und kristallisierbar. — Kocht man die Salze mit konz. H_2SO_4 unter Zusatz von Br oder roter. rauchender HNO_3, so erfolgt gewöhnlich die Umwandlung in H_3PO_4 innerhalb weniger Stunden. A. MENTE.

B. *Metaphosphimsäuren und Derivate.* — Als Metaphosphimsäuren sind Säuren des P zu bezeichnen, in denen O-Atome der HPO_3 durch NH-Reste vertreten werden. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, 629; *Ber.* **29**, Ref. 1101; *C.-B.* **1896** II, 965). — Die Metaphosphimsäuren sind Laktame der Imidophosphorsäureamide, und zwischen ihnen und einigen organischen Oxy- und Aminosäuren besteht eine gewisse Ähnlichkeit des Verhaltens. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 36; *C.-B.* **1899** I, 245).

Übersicht: I. Metaphosphimsäuren und Ammoniumsalze. 1. α) Trimetaphosphimsäure, $P_3N_3O_6H_6$, und β) Ammoniumsalz derselben, $P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3,H_2O$, S. 235. — 2. α) Tetrametaphosphimsäure, $P_4N_4O_8H_8,2H_2O$, und β) Ammoniumsalze derselben, $P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2$ bzw. $P_4N_4O_8H_4(NH_4)_4,4H_2O$, S. 237. — 3. Pentametaphosphimsäure, $P_5N_5O_{10}H_{10}$, S. 239. — 4. Hexametaphosphimsäure, $P_6N_6O_{12}H_{12}$, S. 240. — 5. Höhere Metaphosphimsäuren, S. 240. — II. Amide der Metaphosphimsäuren, S. 240.

I. Metaphosphimsäuren und Ammoniumsalze.

1. α) $P_3N_3O_6H_6$. *Trimetaphosphimsäure; Trimetaphosphiminsäure; Triphosphonitrylsäure.* I. *Bildung und Darstellung.* — 1. Bei der Verseifung von $P_3N_3Cl_6$ in ätherischer Lsg. durch W. — Zunächst bildet sich das Chlorhydrin, $P_3N_3Cl_4O_2H_2$, welches sich unter B. dieser Säure in W. löst. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 437; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000). — Wendet man statt W. eine Lsg. von $CH_3.COONa$ an, so erhält man bessere Ausbeuten, da die entstehende freie HCl, welche Zersetzungen herbeiführt, gebunden wird. — 2. Bei der Zers. des Silbersalzes durch H_2S unter k. W. bildet sich eine Fl., die in frisch bereitetem Zustande die Salze der Trimetaphosphimsäure liefert, sich aber bald zersetzt. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, 653; *C.-B.* **1896** II, 965).

II. *Eigenschaften.* — Außerordentlich ll. in W.; zeigt kein Kristallisationsvermögen. Auch in dieser Säure wird die Polymerisation zweifellos durch N-Atome bewirkt. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 437; *C.-B.* **1895** I.

821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000). — Die wss. Lsg. der Säure kann nicht zur Kristallisation gebracht werden; beim Eindunsten im Vakuum bleibt eine gummiähnliche Masse zurück. — Bei der Behandlung mit starken Mineralsäuren erleidet die Säure Zers. In den Zersetzungsprodukten werden, wenn die Zers. aufgehoben wird, ehe die Endprodukte, H_3PO_4 und NH_3, ausschließlich vorhanden sind, aufgefunden: unveränderte Säure, Diimidotriphosphorsäure, $P_3N_2O_8H_7$, Imidodiphosphorsäure, $P_2NO_6H_5$, sowie $H_4P_2O_7$ und H_3PO_4. Die Zersetzung verläuft nach:

```
          PO.OH                                PO(OH)2
         /     \                              /
       HN       NH                          HN
       |        |                           |
    HO.OP      PO.OH   ──→               HO.OP       PO(OH)2        + NH3  ──→
         \     /                              \     /
           NH                                   NH
 (Trimetaphosphimsäure)                 (Diimidotriphosphorsäure)

      (NH4)2HPO4                                 PO(OH)2
  ──────────────────                          O<
  PO(OH)2   PO(OH)2        ──→                   PO(OH)2
        \   /                               (Pyrophosphorsäure)      + NH3.
         NH                ──→  2H3PO4
 (Imidodiphosphorsäure)
```

— Erhitzt man Trimetaphosphimsäure mit HNO_3, so ist die Umwandlung in HPO_3 und NH_3 in 10 Minuten beendigt; unterbricht man die Erhitzung aber früher, so sind die obengenannten Prodd. aufzufinden. Erhitzt man 7 Minuten, so ist Trimetaphosphimsäure völlig zerstört. Man fällt durch Magnesiamischung aus ammoniakalischer Lsg. Imidodiphosphorsäure, $H_4P_2O_7$ und H_3PO_4. Diimidotriphosphorsäure bleibt gel., wird aus dem Filtrat durch $AgNO_3$ bei Ggw. von HNO_3 gefällt und in das Natriumsalz verwandelt. Die drei anderen Säuren trennt man, indem man den Mg-Nd. in HNO_3 löst, NH_3 zusetzt, solange sich noch ein bleibender Nd. bildet, dann filtriert und solange $AgNO_3$ zusetzt, als der Nd. noch weiß ist. Derselbe besteht hauptsächlich aus Trisilberimidodiphosphat, welches in das Natriumsalz verwandelt wird. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, 629; *C.-B.* **1896** II, 968). — Trimetaphosphimsäure ist bei weitem weniger stabil als Tetrametaphosphimsäure. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 39; *C.-B.* **1899** I, 245).

III. *Konstitution.* — Die Säure hat die empirische Formel $P_3N_3O_6H_6$. — Daß die Säure sechs H-Atome enthält, geht aus der B. des Salzes $P_3N_3O_6H_3NaBa,1.5H_2O$ und der Existenz der Diimidotriphosphorsäure hervor, während die Existenz des wasserfreien Silbersalzes, $P_3N_3O_6Ag_6$, beweist, daß die Säure ein Derivat der HPO_3 und nicht einer höher hydrierten Säure des P ist. Die einfachste Auffassung der Konstitution der Säure ist die Annahme eines sechsgliedrigen Ringes (I). Wegen der labilen Natur des H in den N-haltigen Verbb. ist ein Übergang der Säure in die tautomere Form (II) aber sehr wahrscheinlich. Eine Säure von der Formel I müßte Natriumsalze mit drei oder sechs At. Na geben, es wird aber nur ein Salz mit drei At. Na erhalten und außerdem ein solches mit vier At. Na bei Ggw. eines großen Überschusses an NaOH. Letzteres Salz entsteht vielleicht aus der Säure II durch Ringsprengung und ist ein Salz der Amidodiimidotriphosphorsäure von der Formel (III).

```
        I.                        II.                         III.
      P(OH)2                     POOH                        PO.ONa
     /      \                   /    \                      /     \
    N        N                HN      NH                  HN       NH2
    |        |                |       |                   |
 (OH)2P    P(OH)2           HOOP     POOH               HOOP       PO<ONa
     \      /                   \    /                      \     /    ONa
        N                         NH                          NH
```

Es ist wahrscheinlich, daß die Trimetaphosphimsäure sowohl in der Form I als *Triphosphonitrylsäure*, als auch in der Form II als *Trimetaphosphimsäure* Salze bildet, denn sie gibt ein weißes, amorphes, in Lsgg. von NH_4NO_3 l. Silbersalz der Formel $P_3N_3O_6Ag_6$ und ein rotgefärbtes, kristallinisches, in dem angeführten Lösungsmittel unl. Silbersalz von gleicher Zus., das leicht aus dem ersteren entsteht; in dem farblosen Salze ist das Ag vielleicht nur an O gebunden, in dem rotgefärbten zur Hälfte an Stickstoff. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, 629; *C.-B.* **1896** II, 965).

IV. *Salze.* — Die Salze der Säure werden teils durch Neutralisation der wss. Lsg. der Säure, teils durch Umsetzung mit dem Natriumsalz erhalten. — Höchst charakteristisch sind die Silbersalze, am wenigsten charakteristisch die Baryumsalze. Bei gewöhnlicher Temp. kristallisiert ein Natriumsalz $P_3N_3O_6H_3Na_3,4H_2O$ in rhombischen Prismen; aus h. Lsg. scheidet sich das Salz $P_3N_3O_6H_3Na_3,H_2O$ in kleinen Nädelchen aus. Löst man das Natriumsalz in NaOH, so scheidet sich das Tetranatriumsalz $P_3N_3O_7H_4Na_4,H_2O$ in langen Nadeln aus. — Das Kaliumsalz kristallisiert schlecht. — Durch Magnesiamischung wird bei Ggw. von NH_3 kein Magnesiumsalz abgeschieden; dadurch lassen sich die Trimetaphosphimate von ihren Zersetzungsprodukten trennen. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, 629; *C.-B.* **1896** II, 967).

β) $P_3N_3O_6H_3(NH_4)_3,H_2O$. *Ammoniumtrimetaphosphimat.* — Eine Lsg. dieses Salzes wird durch doppelte Umsetzung der Baryum- und Silbersalze und Neutralisation der freien Säure mit NH_3 erhalten. — Auf Zusatz von A. kristallisiert das Salz in perlmutterglänzenden Blättchen. — Ll. in W.; die wss. Lsg. verliert beim Erhitzen NH_3 und scheidet einen durchsichtigen, amorphen Nd. ab. — Auch bei Ggw. eines großen Überschusses von NH_3 bildet sich niemals ein Tetraammoniumsalz. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, 643; *C.-B.* **1896** II, 967).

	Berechnet	H. N. STOKES Gefunden
N	27.50	27.03
P	30.38	30.19

2. α) $P_4N_4O_8,2H_2O$. *Tetrametaphosphimsäure.* I. *Bildung.* — Schüttelt man die Lsg. von $P_4N_4Cl_8$ in Ae. ununterbrochen viele Stunden lang mit W., so tritt Zers. ein; es resultieren zuerst kristallinische Chlorhydrine, welche im Ae. gel. bleiben, endlich jedoch zersetzt werden und eine ausgeprägt kristallinische Säure liefern, die sich ausscheidet. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 438; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000). — Die Säure kann so am besten dargestellt werden, da sie von der entstehenden HCl nicht angegriffen wird; man kann aber auch NH_3 oder CH_3COONH_4 anwenden. Als Zwischenprodukt entstehen wahrscheinlich Chlorhydrine, doch konnten diese nicht isoliert werden. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 780; *C.-B.* **1897** I, 14). — 2. Durch Zers. des Silbersalzes mit HCl. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 51; *C.-B.* **1899** I, 245).

II. *Eigenschaften.* — Swl. in W. und von einer derartigen Stabilität, daß sie kaum angegriffen wird, wenn man sie mit konz. HNO_3 oder Königswasser zur Trockne eindampft. — Die B. der Säure kann dazu benutzt werden, um weniger als 1% von $P_4N_4Cl_8$ in $P_3N_3Cl_6$ nachzuweisen. — Die Säure ist ungemein energisch, da sie im Gegensatze zu den Amidophosphorsäuren ll. Nitrate, Chloride und Sulfate beinahe vollständig zerlegt. — Die Säure kann als Tetrametaphosphorsäure angesehen werden, in welcher 1/3 des O durch NH ersetzt ist. Die einfache und direkte B. aus $P_4N_4Cl_8$ läßt es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Gruppe P_4N_4 intakt geblieben ist, und daß Polymerisation eher durch N-Atome, als durch O-Atome bewirkt wird.

H. N. STOKES (*Ber.* 28, 438; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000). — Farblose Nadeln. — 100 T. W. lösen bei 20° 0.64 T. der kristallisierten Säure; Zusatz von Mineralsäuren vermindert die Löslichkeit; 100 T. 10%iger $CH_3.COOH$ lösen nur 0.26 T. bei 20°. — Durch Eindampfen von 0.1 g mit 200 ccm W. und Königswasser wird die Säure nicht vollständig zerstört. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 780; *C.-B.* **1897** I, 14). — Die Tetrametaphosphimsäure ist bei weitem beständiger als irgendeine andere Säure dieser Reihe. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 39; *C.-B.* **1899** I, 245).

III. *Konstitution.* — Die Konstitution der Säure ist wahrscheinlich durch

```
        HO.PO——NH
         /       \
       HN         PO.OH
        |           |
     HO.PO          NH
         \         /
          NH——PO.OH
```

auszudrücken. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 780; *C.-B.* **1897** I, 14). Vgl. auch H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 36; *C.-B.* **1899** I, 245).

	Berechnet	H. N. STOKES Gefunden				(2)
P	35.23	35.01	35.27	35.38	35.20	35.08
N	15.94	15.93		15.99	15.92	15.75
H	3.41			3.55	3.59	

IV. *Salze.* — Die Säure ist vier- und achtbasisch und liefert drei Reihen von Salzen, die häufig swl. in W. sind und charakteristische Kristallformen zeigen. In diesen drei Reihen ist entweder ein Viertel, die Hälfte oder der gesamte H durch Metall ersetzt. Die Silbersalze sind wasserfrei und können zur Aufstellung der Formel dienen. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 437; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000). — Die Salze bilden sich auch bei der Zers. der Pentametaphosphimate. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 50; *C.-B.* **1899** I, 245). — Aus der Lsg. der Säure in verdünnter KOH wird durch einen großen Überschuß von $CH_3.COOH$ das in rechtwinkeligen Prismen kristallisierende Salz $P_4N_4O_8H_6K_2$ gefällt. Das Tetrakaliumsalz kristallisiert in großen, schiefen Tafeln und ist sll. — Das Tetranatriumsalz, $P_4N_4O_8H_4Na_4,2.5H_2O$, erhält man durch Zusatz von NaOH im Überschuß zu der Suspension der Säure in W. Zunächst löst sich die Säure vollständig, dann kristallisieren kurze Prismen aus; ein an Na reicheres Salz wurde nicht gewonnen. — Das Baryumsalz, $P_4N_4O_8H_4Ba_2,2H_2O$, fällt aus der Lsg. eines der Ammoniumsalze in k. oder besser in h. W. auf Zusatz von $BaCl_2$. — Das Tetrasilbersalz, $P_4N_4O_8H_4Ag_4$, wird in Form eines weißen Nd. auf Zusatz von $AgNO_3$ zur Lsg. der freien Säure erhalten. Der Nd. wandelt sich beim Kochen mit W. oder im trockenen Zustande von selbst in ein aus Nadeln bestehendes kristallinisches Aggregat um. Eine ammoniakalische Lsg. des Ammoniumsalzes gibt mit $AgNO_3$ einen gelbgefärbten, in NH_4NO_3-Lsg. unl. amorphen Nd. des Salzes $P_4N_4O_8Ag_8$. Durch Kochen des Filtrats von diesem Salz erhält man einen subkristallinischen, orangegelbgefärbten Nd., der anscheinend eine kristallinische Modifikation des Oktosilbersalzes darstellt, aber etwas weniger Ag (6.7 At.) enthält. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 780; *C.-B.* **1897** I, 14).

β) *Ammoniumtetrametaphosphimat.* a) $P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2$. *Diammoniumtetrametaphosphimat.* — Bildet sich beim Ansäuern der Lsg. von b). — Vier- oder sechsseitige Prismen mit Basis. — Wl. selbst in h. Wasser. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 780; *C.-B.* **1897** I, 14). — Wird durch einen großen Überschuß von HNO_3 mittlerer Konz. nicht zersetzt. H. N. Stokes (*Ber.* **28**, 438; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000).

	Berechnet	H. N. Stokes Gefunden 1)	2)	3)	
P	35.42	34.41	35.10	35.20	P : N { 1) = 4 : 6.26
N	24.04	24.32	24.33	23.17	2) = 4 : 6.15
					3) = 4 : 5.82.

b) $P_4N_4O_8H_4(NH_4)_4,4H_2O$. *Tetraammoniumtetrametaphosphimat.* — Durch Lösen der Säure in verd. wss. NH_3 und Fällung mit A. — Monokline Prismen mit Pinakoiden und Basis. — Verliert im Vakuum kein NH_3. — Zll. in W.; swl. in konz. wss. NH_3. — Die wss. Lsg. gibt auf Zusatz von Säuren Salz a). H. N. Stokes.

	Berechnet	H. N. Stokes Gefunden 1)	2)	3)	
P	27.19	27.12		27.25	P : N { 1) 4 : 8.12
N	24.61	27.74		24.66	3) 4 : 8.00
H	6.15		5.94		

3. $P_5N_5O_{10}H_{10}$. *Pentametaphosphimsäure.* — Kann, etwas mit Zersetzungsprodukten verunreinigt, durch Zerlegung des Silbersalzes mit H_2S unter W. erhalten werden, wobei die Fl. kühl gehalten werden muß. — Die Lsg. hat einen sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack und wird durch A. unvollständig in einer gallertartigen Form, ähnlich ausgefälltem $Al(OH)_3$, gefällt. Dieser Nd. zeigt die Rk. der Salze, ist aber unrein, da Ätzalkali die Entw. von ein wenig NH_3 verursacht. — Ist $POOH{<}^{NH.POOH.NH.POOH}_{NH.POOH.NH.POOH}{>}NH$, das Laktam der Amidotetraimidopentaphosphorsäure $POOH{<}^{NH.POOH.NH.POOH<^{OH}_{NH_2}}_{NH.POOH.NH.P(OH)_2}$, und existiert in der Laktamform in dem fünfatomigen Silbersalze und, wie es scheint, in der Lsg. der sauren und normalen Salze; in Alkalilsgg. aber hat sie wahrscheinlich die offene Form, da das von einer solchen Lsg. bereitete Silbersalz eine dieser Annahme entsprechende Zus. hat. — Ist in saurer Lsg. viel weniger stabil als Tetrametaphosphimsäure, aber bedeutend beständiger als Trimetaphosphimsäure, und ihre Zersetzungsgeschwindigkeit ist viel kleiner; unter den Zersetzungsprodukten wurden isoliert $P_4N_4O_8H_8$ (Tetrametaphosphimsäure), $P_4N_3O_{10}H_9$ (Triimidotetraphosphorsäure), $P_3N_2O_8H_7$ (Diimidotriphosphorsäure) und H_3PO_4. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 44; *C.-B.* **1899** I, 245).

Salze. — Die Natriumsalze sind amorph, das mit 5 At. Na ist hydrolytisch gespalten; sie werden durch A. aus der alkalisch reagierenden oder mit HNO_3 oder CH_3COOH neutralisierten Lsg. gefällt. — Das Baryumsalz ist wl., das Salz mit 1 At. Mg l., das mit 2 Mg wl. — Die Zus. der Silbersalze ist nur dann eine bestimmte, wenn die Bedingungen der Darst. dieselben sind. Wird die schwach angesäuerte Lsg. des Natriumsalzes mit $AgNO_3$ gefällt, so erhält man eine Verb. von der Zus. $P_5N_5O_{10}H_5Ag_5$ als weißen Nd., welcher beim Trocknen bei 100° keine Zers. erleidet. Salze mit höherem Gehalte an Ag fallen aus einer ammoniakalischen Lsg. eines Pentametaphos-

phimats mit $AgNO_3$ aus. So wird ein gelbgefärbtes Salz erhalten, welches als Derivat der, eine offene Kette enthaltenden Amidotetrimidopentaphosphorsäure zu betrachten ist und bei 100° Zers. erleidet. H. N. STOKES.

4. $P_6N_6O_{12}H_{12}$. *Hexametaphosphimsäure.* — In Gestalt ihres Natriumsalzes bei der Verseifung des Hexaphosphonitrilchlorids durch NaOH in ätherischer Lsg. — Die freie Säure, die man in Lsg. erhält, wenn man das in W. suspendierte Silbersalz durch H_2S-Gas zersetzt, hat eher einen zusammenziehenden als sauren Geschmack und kann in fester Form nicht rein erhalten werden, da sie nicht durch A. niedergeschlagen wird, und da die Lsg. bei dem Verdunsten tiefgreifende Zers. erleidet und einen gummiähnlichen Rückstand hinterläßt. — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit $CH_3.COOH$ Tetrametaphosphimsäure. — Ist als $NH\begin{cases}POOH.NH.POOH.NH.POOH\\POOH.NH.POOH.NH.POOH\end{cases}NH$, das Laktam der Amidopentimidohexaphosphorsäure $NH\begin{cases}POOH.NH.POOH.NH.PO\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}\\POOH.NH.POOH.NH.PO(OH)_2\end{cases}$, aufzufassen. — Hexametaphosphimsäure ist merklich weniger stabil als Pentametaphosphimsäure; sie liefert bei der Zers. 30% der berechneten Menge Tetrametaphosphimsäure. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 53; *C.-B.* **1899** I, 245).

Salze. — Ein Natriumsalz mit 6 At. Na wird erhalten, wenn man die neutralisierte Lsg. mit A. fällt; bei Überschuß von Alkali fällt ein Salz, welches für P : Na das Verhältnis 6 : 6.4 ergibt. — Das Silbersalz $P_6N_6O_{12}H_6Ag_6$ wird wie das entsprechende Salz der Pentametaphosphimsäure durch Fällung in alkalischer Lsg. erhalten, aus ammoniakalischer Lsg. scheidet sich ein gelbgefärbtes Salz aus. H. N. STOKES.

5. *Höhere Metaphosphimsäuren.* — Das von der Zubereitung der Chloronitride übriggebliebene Öl, welches durchschnittlich ein der Formel $P_{11}N_{11}Cl_{22}$ entsprechendes Mol.-Gew. hat, gibt bei der Verseifung eine Mischung von Natriumsalzen, die durch A. in einer entschieden klebrigen Form niedergeschlagen, von Säuren zersetzt werden und Tetrametaphosphimsäure, Diimidotriphosphorsäure und Triimidotetraphosphorsäure geben. Sie wurden nicht weiter untersucht. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 57; *C.-B.* **1899** I, 245).

II. Amide der Metaphosphimsäuren.

Trocknes NH_3-Gas wirkt langsam auf eine Lsg. von Triphosphonitrilchlorid in absol. Ae. ein, wobei die ersten Reaktionsprodukte NH_4Cl und das Chloramid $P_3N_3\begin{cases}Cl_4\\(NH_2)_2\end{cases}$ sind; letzteres bleibt in der Lsg. und wird nach und nach weiter angegriffen, ist aber das einzige Prod. der Rk., das in Ae. l. ist: durch weitere Einw. von NH_3 wird das Cl weiter substituiert, aber nie ganz, und die entstehenden Prodd. fallen mit NH_4Cl gemischt aus. Wird dies mit A. weggewaschen, der Rückstand in W. gel. und mit der zur Ausfällung des Cl notwendigen Menge von $AgNO_3$ versetzt, so erhält man eine Lsg., die bei fraktioniertem Ausfällen mit $AgNO_3$ das Silbersalz eines Amids mit dem Verhältnis P : N : Ag = 3 : 6.27 : 2.01 ergab. — Eine ätherische Lsg. des Chloramides $P_3N_3\begin{cases}Cl_4\\(NH)_2\end{cases}$ mit NaOH geschüttelt, gibt das Natriumsalz des Diamids der Trimetaphosphimsäure, aus welcher man das Cl dadurch entfernen kann, daß man mit HNO_3 neutralisiert und die berechnete Menge von $AgNO_3$ hinzufügt; aus dem Filtrate kann das Amid in Gestalt eines amorphen Silbersalzes mit dem Verhältnisse P : N : Ag = 3 : 4.88 : 3.51 niedergeschlagen werden. — Wird Tri-, Tetra- oder Pentaphosphonitrilchlorid in ätherischer Lsg. mit NH_3, D. 0.90, geschüttelt, so erfolgt zuerst eine starke Rk., und nach zwei- bis dreistündigem Schütteln ist das gesamte Cl entfernt. Die so erhaltenen Ammoniumsalze der Amide werden durch A. als amorphe, nicht erhärtende Syrupe niedergeschlagen und können in weiße amorphe Silbersalze von nicht konstanter Zus. übergeführt werden. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **20**, 740; *C.-B.* **1899** I, 11; *Z. anorg. Chem.* **19**, 57; *C.-B.* **1899** I, 245).

C. *Ammoniummetaphosphat. Übersicht.* a) Monometaphosphat. NH_4PO_3, S. 241. — b) β-Metaphosphat. NH_4PO_3, $3.4H_2O$, S. 241. — c) Dimetaphosphat. $(NH_4)_2P_2O_6$. α) Wasserfreies, S. 241. — β) Mit 4 Mol. H_2O, S. 242. — d) Trimetaphosphat. $(NH_4)_3P_3O_9$, S. 242. — e) Tetrametaphosphat. $(NH_4)_4P_4O_{12}$. α) Wasserfreies, S. 242. — β) Mit 4 Mol. H_2O, S. 243. — f) Pentametaphosphat $(NH_4)_5P_5O_{15}$, S. 243. — g) Dekametaphosphat. $(NH_4)_{10}P_{10}O_{30}$. α) Wasserfreies, S. 243. — β) Mit 12 Mol. H_2O, S. 244.

a) *Monometaphosphat.* NH_4PO_3. — Bildet sich wahrscheinlich zunächst beim Kochen der Lsg. von Monoamidophosphorsäure, da das entstehende Prod. mit $AgNO_3$ einen weißen Nd. liefert. Ist entweder NH_4PO_3 oder ein Gemisch von verschiedenen Metaphosphaten. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **15**, 200; *Ber.* **26**, Ref. 755; *C.-B.* **1893** I, 815).

b) β-*Metaphosphat.* NH_4PO_3 *mit 3.4 Mol.* H_2O. — Kristallisiert in der Kälte aus den mit $(NH_4)_2CO_3$ neutralisierten Lsgg. des zerflossenen P_2O_5 und der glasigen HPO_3. — Mikroskopische Kristalle, die leicht so weit zu reinigen sind, daß ihre Lsg. mit $AgNO_3$ eine rein weiße Fällung ergibt. — Das trockene, wasserhaltige Salz geht nach einigen Wochen zum Teil in Orthophosphat über. Im lufttrockenen Salz sind 23.60% H_2O, welcher Gehalt etwa 3.4 Mol. H_2O entspricht. Für das wasserfreie Salz: ber. 25.63% NH_3, 72.88% P_2O_5; gef. 73.19% P_2O_5. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 431).

c) *Dimetaphosphat.* $(NH_4)_2P_2O_6$. α) *Wasserfreies.* — 1. Man zersetzt CuP_2O_6 durch NH_3 enthaltendes $(NH_4)_2S$, filtriert und mischt die konz. Lsg. mit Alkohol. FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 233 u. 338; *Ann.* **72**, 236; *J. B.* **1849**, 237). — 2. Man schmilzt NaH_2PO_4 zusammen, reinigt die erhaltene Schmelze mittels Kristallisation ohne Erwärmen, führt das so gewonnene $Na_2P_2O_6$ in BaP_2O_6 über und setzt letzteres mit $(NH_4)_2SO_4$ um. LINDBOOM (*Ber.* **8**, 122; *J. B.* **1875**, 177). A. SABANEJEFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 490; *J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 403). — Kurze Säulen des monoklinen Systems; l. in 1.15 T. k. oder h. H_2O. FLEITMANN. — Kristallisiert wasserfrei. G. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 125). — Mol.-Gew. Gef. aus der Erstarrungstemp. in W. (T = 19) 118, ber. 97. JAWEIN u. THILLOT (*Ber.* **22**, 655; *C.-B.* **1889** I, 534; *J. B.* **1889**, 414). Ist strukturisomer mit Hydrazinsubphosphat, $(N_2H_4)H_4P_2O_6$. (Vgl. S. 212). — Kryoskopisches Verhalten beider Verbb. (c = Quantum des Salzes in 100 g W.; t = Erniedrigung der Temp.; i = Quotient) nach A. SABANEJEFF:

$(NH_4)_2P_2O_6$ c	t	i	$(N_2H_4)H_4P_2O_6$ c	t	i
0.399	0.120	3.08	0.285	0.08	2.88
0.671	0.671	2.56	0.853	0.19	2.29
1.024	0.245	2.46			

Leitfähigkeit nach TAMMANN:

t = 18.0°

v	λ 10⁸	v	λ 10⁸	
5	573	320	1064	
10	651	640	1151	
20	734	1280	1251	1212
40	817	2560	1204	
80	872	5120	1194	
160	994	10240	1200	

Temperaturkoeffizient $a_{9.7}$ nach TAMMANN:

v	$\lambda_{19.4}.10^8$	$\lambda_0.10^8$	$a_{9.7}.10^{-4}$
1.25	479	297	181
1.5	539	327	202
5	602	363	205
10	671	402	207
20	750	451	205
40		499	

Gefrierpunktserniedrigung nach TAMMANN:

n_v	t_0-t_1	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$
0.8	1.124	0.145
0.4	0.577	0.149
0.2	0.321	0.165
0.1	0.180	0.186
0.05	0.096	0.198

— Wird bei anhaltendem Erhitzen auf 200° bis 250° ohne Gew.-Verlust in das durchsichtige, unl. Monometaphosphat, NH_4PO_3, übergeführt, welches sich auch bei 300° nicht verändert, in der Glühhitze schmilzt und dabei nur einen Teil des NH_3 verliert. FLEITMANN. — Verliert, mit wasserfreiem $Na_4P_2O_7$ geschm., 26.98% an Gew. (ber. für $NH_3 + H_2O$: 26.85%). TAMMANN. Ist seinen physikalischen Eigenschaften nach Trimetaphosphat. TAMMANN.

Aktivitätskoeffizient nach TAMMANN:

NH_4PO_3 n_v	α	iT	$3(NH_4),(PO_3)_3$ iλ	$\frac{iT}{i\lambda}$
0.8	0.406	2.23	2.22	1.00
0.4	0.447	2.30	2.34	0.98
0.2	0.497	2.54	2.49	1.04
0.1	0.550	2.86	2.65	1.08
0.05	0.617	3.05	2.86	1.06

			FLEITMANN	
$(NH_4)_2O$	52	26.53	27.26	26.92
P_2O_5	144	73.47		
$(NH_4)_2P_2O_6$	196	100.00		

	Berechnet		SABANEJEFF Gefunden	
NH_3	17.58			17.31
P	31.95	31.82	31.63	

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Kristallisiert nur aus sehr konz. Lsg., da es nur 0.9 T. zur Lsg. bedarf, und stets mit 4 Mol. H_2O, welche bei 200° entweichen, wobei die Kristalle vollständig undurchsichtig werden. Schnell zum Glühen erhitzt, bläht sich das Salz auf, verliert NH_3 und schmilzt endlich zu einem klaren Glase, das reine HPO_3 ist. Behandelt man die auf 200° erhitzten Kristalle mit W., so bleibt der größte Teil als unl. Pulver, FLEITMANNS Monometaphosphat, zurück und gewöhnliches Ammoniumphosphat geht in Lsg. In Säuren ist das Salz ll. und besonders durch Kochen mit H_2SO_4 wird die $H_2P_2O_6$ in H_3PO_4 übergeführt. Die wss. Lsg. reagiert ganz schwach alkalisch, zeigt aber nach langem Kochen saure Rk. und enthält dann kein Dimetaphosphat mehr. GLATZEL (*Dissert. Würzburg*, **1880**, 28).

	Berechnet	GLATZEL Gefunden	
NH_4	13.53	13.58	
P	24.06	23.22	
H_2O	27.09	27.18	27.24

d) *Trimetaphosphat.* $(NH_4)_3P_3O_9$. Nähere Angaben fehlen. — Vgl. C. G. LINDBOOM (*Ber.* 8, 122; *J. B.* 1875, 178) und S. 180.

e) *Tetrametaphosphat.* $(NH_4)_4P_4O_{12}$. α) *Wasserfreies.* — Das Kupfersalz wird durch Ammoniumsulfid bereits in der Kälte leicht zerzetzt, wenn die Lsg. nicht zu verd. ist und zum größeren Teil aus NH_4SH besteht; am zweckmäßigsten verwendet man 60 ccm NH_4SH-Lsg., die mit 40 ccm NH_3, D. 0.956 (= 11.03% NH_3), versetzt sind. — Wird immer wasserfrei erhalten, gleichgültig, ob man es durch A. fällt oder durch freiwilliges Verdunsten zur Kristallisation bringt. Beim langsamen Auskristallisieren aus wss. Lsg. erhält man das Salz in sehr schön ausgebildeten, wasserhellen Kristallen, nur ist ein wiederholtes Umkristallisieren unbedingt notwendig, um ein völlig reines Präparat zu erhalten, da das Salz hartnäckig ganz geringe Spuren von NH_4SH zurückhält, welche bei der Einw. des Lichtes eine schwache Gelbfärbung der Kristalle veranlassen. F. WARSCHAUER (*Z. anorg. Chem.* **36**, 137; *C.-B.* **1903** II, 705).

Die Kristalle sind der regulären Kombination von Oktaeder mit Würfel recht ähnlich, erweisen sich aber goniometrisch und optisch als tetragonal. Sie stellen die Kombination einer herrschenden Pyramide P mit der Basis OP und dem Deuteroprisma ∞P∞ dar; letztere Form fehlt bisweilen. — Randkantenwinkel: 118°8'; Polkantenwinkel: 104°20'. — a : c = 1 : 1.1799. — Anisotrop vom Charakter der einachsigen Kristalle. W. Müller (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 177).

Äqu. Leitfähigkeit (λ_{32} = 3.0337 g des Salzes in 1 l W. gel.) nach F. Warschauer:

v	λ_1	λ_2	λ	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$
32	100.0	100.4	100.2	
64	110.8	111.4	111.1	10.88
128	121.5	121.9	121.7	9.54
256	131.6	132.2	131.9	8.38
512	139.5	140.3	139.9	6.07
1024	142.7	143.1	142.9	2.14

		F. Warschauer	
$(NH_4)_2O$	26.86	26.75	26.56
P_2O_5	73.14		
$(NH_4)_4P_4O_{12}$	100.00		

β) *Mit 4 Mol. H_2O.* — Ist in W. viel leichter l. als das betreffende Kalium- und Natriumsalz (1 T. erfordert 8 T. W.) und unterscheidet sich von ihnen auch dadurch, daß seine Lsg., wenn auch nur sehr schwach, sauer reagiert. Die wss. Lsg. gibt beim Verdunsten an der Luft eine schmierige Masse, beim Erwärmen auf ca. 30° indessen scheidet sich das Salz mit 4 Mol. H_2O aus. — Verliert das W. schon bei 150°, wird dadurch in W. fast unl. und ist kein Tetrametaphosphat mehr. — Zersetzt sich beim Glühen, indem sich das NH_3 ganz, die Säure zum Teil verflüchtigt; ebenso erleidet es eine Zers. durch Kochen mit Säuren, wobei H_3PO_4 entsteht. Glatzel (a. a. O. S. 93).

	Berechnet	Glatzel Gefunden	
NH_4	15.65	15.85	
P	26.96	26.85	27.14
H_2O	15.65	15.62	

f) *Pentametaphosphat.* $(NH_4)_5P_5O_{15}$. — Bildet sich beim Lösen des Dekametaphosphates in h. W. — A. fällt das Salz in weichen Massen, die nicht zum Kristallisieren zu bringen sind, sondern beim Abdampfen der Lsgg. als strahlenförmig zerrissene Haut auf dem Uhrglase zurückbleiben.

Leitfähigkeit:

v	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	10240
$\lambda 10^7$	105	105	106	108	110	113	117	118	122	126	125

Gibt mit $CuSO_4$-Lsg. eine Fällung von kleinen Tropfen, die sich bald zu einer blaugefärbten, zähen Masse sammeln. — Behandelt man $2AgPO_3,H_2O$ mit einer überschüssigen Lsg. dieses Salzes, so bildet sich eine zähe, weiche Masse, die sich darauf im Überschusse der Lsg. löst und aus der sich das Salz $Ag_4(NH_4)(PO_3)_5,2H_2O$ abscheidet. — Ist als $(NH_4)((NH_4)_4(PO_3)_5)$ aufzufassen. G. Tammann (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 455).

g) *Dekametaphosphat* $(NH_4)_{10}P_{10}O_{30}$. α) *Wasserfreies.* — Erhitzt man das Ammoniumdimetaphosphat, so geht zwischen 200° und 250° eine molekulare Umwandlung des Salzes vor sich, es entweicht stets ein wenig NH_3 und die zurückbleibende, nicht mehr durchsichtige Masse reagiert stets sauer. — Ist das Salz nicht ganz rein, oder wird es zu hoch oder länger als zwei bis drei Stunden erhitzt, so wird es in eine zähe Fl. verwandelt. — Swl. in

W. von 20°: 100 g W. hatten in zwei Monaten 1.20, bzw. 1.54 g aufgenommen. Wird von h. W. reichlich und schnell gelöst; beim Erkalten scheidet sich nichts aus: das ursprüngliche, feste Salz muß also bei der Auflösung eine chemische Verwandlung erlitten haben, indem sich das Pentametaphosphat bildet. — Durch Behandlung mit Salzlösungen wird das NH_4 langsam durch Metalle ersetzt. (S. bei Dekametaphosphaten, S. 201.) — Wird bald nach der Darst. eine Lsg. des Salzes in h. W. bereitet und diese in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. eingegossen, so scheidet sich $2AgPO_3,H_2O$ ab, aus dessen Filtrat A. das Salz $AgPO_3$ fällt. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1902) 448).

	Berechnet von G. TAMMANN	E. SCHWARZ	GRÜNERWALD
$(NH_4)_2O$	26.81	26.83	26.58
P_2O_5	73.19	73.08	73.14
$(NH_4)_{10}P_{10}O_{30}$	100.00	99.71	99.72

β) *Mit 12 Mol. H_2O.* — Das Natriummetaphosphat MADDRELLS (vgl. Bd. II, 1, S. 403) geht nach zwölfwöchentlicher, das zweite unl. Natriummetaphosphat (vgl. Bd. II, 1, S. 404) nach achtwöchentlicher Behandlung mit NH_4Cl-Lsg. in dieses Salz über. — Unregelmäßig geformte Partikeln. G. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 465 u. 468).

		TAMMANN Aus dem zweiten unl. Natriummetaphosphat Lufttrocken
NH_4	15.18	15.00
PO_3	66.61	66.89
H_2O	18.21	17.82
$(NH_4)_{10}P_{10}O_{30},12H_2O$	100.00	99.70

PHOSPHOR UND SCHWEFEL.

MARGGRAF. *Chym. Schrift.* 1, 47.
PELLETIER. *Ann. Chim.* 4, (1790) 1.
FARADAY. *Ann. Chim. Phys.* 7, (1818) 71.
R. BÖTTGER. *Schw.* 67, (1833) 141; 68, (1833) 136. — *J. prakt. Chem.* 12, (1837) 357.
LEVOL. *Ann. Chim. Phys.* 67, (1838) 332; *J. prakt. Chem.* 15, (1838) 119.
A. DUPRÉ. *Ann. Chim. Phys.* 73, (1840) 435; *J. prakt. Chem.* 21, (1840) 243.
BERZELIUS. *Ann.* 46, (1843) 129 u. 255.
HANS SCHULZE. *J. prakt. Chem.* [2] 22, 113; *J. B.* 1880, 271. — *Ber.* 16, 2066; *J. B.* 1883, 329.
F. ISAMBERT. *Compt. rend.* 96, 1499; *Ber.* 16, 1493; *J. B.* 1883, 325. — *Compt. rend.* 96, 1628; *Ber.* 16, 1673; *J. B.* 1883, 327. — *Compt. rend.* 96, 1771; *Ber.* 16, 1858; *J. B.* 1883, 329. — *Compt. rend.* 100, 355; *Ber.* 18, Ref. 137; *J. B.* 1885, 436. — *Compt. rend.* 102, 1386; *Ber.* 19, Ref. 480; *J. B.* 1886, 361.
H. REBS. *Ann.* 246, 365; *Ber.* 21, Ref. 596; *J. B.* 1888, 527.
J. MAI. *Ann.* 265, 192; *Ber.* 24, Ref. 701; *C.-B.* 1891 II, 789.
A. HELFF. *Z. physik. Chem.* 12, 196; *C.-B.* 1893 II, 929; *Ber.* 27, (1894) Ref. 236.
A. STOCK u. K. THIEL. *Ber.* 38, 2719; *C.-B.* 1905 II, 1408.
A. STOCK. *Ber.* 39, 1967; *C.-B.* 1906 IIa, 404.

A. *Allgemeines.* — P bildet mit S zwei durchaus verschiedene Reihen von Prodd., von denen die eine aus P_4S_3, P_4S_5, P_8S_{11}, P_2S_3, P_3S_5, P_4S_7, P_3S_6 und P_2S_5 besteht. — Werden diese *chemischen Verbb.* durch Vereinigung der Elemente gebildet, so erfordern sie zu ihrer B. die Anwendung von Wärme und zeigen bei ihrer Vereinigung eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung, die bei Verwendung von farblosem P zu heftigsten Explosionen Veranlassung geben kann, sobald die zur B. erforderliche Temp. gegeben ist. Diese scheint wenig über 100° zu liegen, oder unter Umständen noch niedriger, da nach PELLETIER oft schon beim Zusammenschmelzen unter W. Explosionen stattfinden. Diese Verbb. können daher ohne Gefahr nur aus rotem P dargestellt werden. Dabei entsteht, auch bei einem großen Über-

schuß von rotem P, niemals eine niedrigere Verb. als P_4S_3. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] 1, 407; *Compt. rend.* **58**, 890; *J. B.* **1864**, 132; *Instit.* **1864**, 153; *Ann. Suppl.* **3**, (1864/1865) 241; *J. prakt. Chem.* **92**, 373; *C.-B.* **1864**, 826.) — An sämtlichen chemischen Einwirkungen auf diese Verbb. nehmen beide Bestandteile derselben teil. KRAUT (6. Aufl. d. Handb. I, 2, S. 236).

Die zweite Reihe (*Gemische*) entsteht ohne merkliche Wärmeerscheinungen beim Zusammenbringen von P und S unter 100°. Nach WICKE (*Ann.* **86**, (1853) 115; *Pharm. C.-B.* **1853**, 800; *J. B.* **1853**, 326) findet die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temp. statt, wenn Stücke von P und S unter W. in Berührung kommen; es bildet sich dann immer das halbflüssige P_4S. Bei Zusatz von mehr S bleibt dieser unverändert zurück oder bildet eine Lsg. von S in P_4S, nicht aber P_2S. WICKE. — BERZELIUS betrachtet auch P_2S als bestimmte chemische Verb. Nach ihm werden P_4S und P_2S durch Erwärmen mit einigen Metallsulfiden auch als feste, rotgefärbte Verbb. [oder Gemische eines Phosphorsulfids mit rotem und wenig farblosem Phosphor? KRAUT] von gleicher Zus. erhalten, in denen der P in der roten Modifikation enthalten ist. — Erhitzt man P und S in einem Verhältnis von mehr P auf S, als der Verb. P_3S_6 entspricht, in CS_2, so erhält man dennoch nur P_3S_6; es erscheint daher unwahrscheinlich, daß die sogen. niederen Phosphorsulfide chemische Verbb. sind. Beim Zusammenfließen von P und S unter w. W. kann keine Wärmesteigerung wahrgenommen werden. G. RAMME (*Ber.* **12**, 941; *J. B.* **1879**, 226). — Bringt man ca. 100 g unter reinem W. granulierten, gewöhnlichen P mit ca. 30 g gepulvertem, aus CS_2 umkristallisierten S bei 20° zusammen, so fließen sie schnell zusammen, ohne daß eine Erhöhung der Temp. wahrgenommen würde, wohl aber war ein schwaches Sinken der Temp. um 0.5° zu bemerken, obwohl die umgebende Atm. 2° wärmer als das W. war. P_4S und P_2S sind keine chemischen, sondern mechanische Verbb. H. SCHULZE. — P_4S und P_2S sind Lsg. von S in P, aber keine chemischen Verbb. A. HELFF. — P_4S und P_2S sind keine chemischen Verbb., sondern Lsgg. von S in P. Die sogen. fl. Modifikationen sind Lsgg. von P_4S_3 in gewöhnlichem, die sogen. festen Modifikationen Gemenge von P_4S_3 mit rotem Phosphor. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1630). — Wahrscheinlich sind P_4S und P_2S doch wirkliche chemische Verbb. und enthalten P in seiner gewöhnlichen Modifikation. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1630). — Die fl. Prodd. können keine chemischen Verbb. sein: unterwirft man nämlich die fl. Prodd. oder noch S-reichere Gemenge der Dest. bei 100°, so destilliert allein P über und nur S bleibt zurück; nimmt man aber eine Mischung von P und P_4S_3, so destilliert gleichfalls der P mit etwas P_4S_3 ab und im Rückstand hinterbleibt reines P_4S_3. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1771). S. auch H. SCHULZE (*Ber.* **16**, (1883) 2066). — Aus einer durch gelindes Erwärmen bereiteten Lsg. von S. in fl. Schwefelphosphor scheidet sich ferner eine kristallinische Verb., P_2S_6, DUPRÉ, oder P_2S_{12}, BERZELIUS, aus. — Aus dem öligen, durch Zusammenfließen von P und S unter w. W. erhaltenen Gemische setzen sich schon bei geringer Abkühlung gut ausgebildete, rhombische Kristalle ab, die nicht P_2S_6 oder P_2S_{12} sind, sondern Schwefel, dem etwas P anhaftet. In den getrockneten Kristallen läßt sich nur, solange sie nicht aus CS_2 umkristallisiert sind, P nachweisen. G. RAMME. — Da fl. Schwefelphosphor durch W.-Dampf Zers. erleidet, wenn sich diese auch wenig energisch vollzieht, so kann ein auf diese Weise erlangtes Resultat nicht als exakt gelten. H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 113). — Sämtliche Prodd. verhalten sich verschiedenen Lösungsmitteln und chemischen Einwirkungen gegenüber wie Gemische von P und S, indem ihnen vorzugsweise der eine Bestandteil entzogen wird, während der andere mehr oder weniger unverändert zurückbleibt. KRAUT.

Fl. Schwefelphosphor löst beim Erwärmen sowohl P wie S auf. Man erhält diese Gemische in folgender Weise:

1. Man fügt zu unter W. schm. P nach und nach Schwefel, PELLETIER, oder reibt beide unter w. W. zusammen. LEVOL. — 2. Man schm. die beiden Stoffe unter kochendem 80%igem A. zusammen. R. BÖTTGER. — 3. Man schm. sie unter alkohol. KOH zusammen. R. BÖTTGER. — 4. Unter erhitztem Steinöl. Die Vereinigung erfolgt auch bei großen Mengen ohne irgendwelche Explosion; das Steinöl wird nicht zersetzt, sondern löst nur etwas von dem Gemische auf, während Terpentinöl sich zersetzt und unerträglich stinkend wird. DUPRÉ. — Hierbei ist immer eine Einw. der Fl. auf das entstehende Prod. zu befürchten, und tatsächlich ist es durch C schwarz gefärbt. Außerdem lösen die fl. Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger S und P auf, so daß es schwer hält, ein Prod. von der gewünschten Zus. auch zu erhalten. Explosionsgefahren werden am besten vermieden, wenn man die Rk. durch Hinzufügen der doppelten Menge reinen Sandes mäßigt. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, 1499; *J. B.* **1883**, 325).

Trüber Schwefelphosphor läßt sich klar erhalten durch Schütteln mit wss. NH_3, FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 71) oder Pressen durch Gemsleder. BÖCK. DUPRÉ.

Blaßgelb gefärbt, im festen Zustande trübe, zerreiblich, im fl. durchsichtig ölig. Aus Gemischen mit überschüssigem P kristallisiert dieser, und aus solchen, in denen der S

vorwaltet, dieser, Faraday, Mitscherlich, Böttger; nicht S, sondern P_2S_6, Dupré; nicht S, sondern P_2S_{12}. Berzelius.

Das Gemisch aus 8 T. P und 1 T. S erstarrt bei +25°; dasjenige aus 4 T. P und 1 T. S bei 15°. Pelletier.

Ein Gemenge aus 2 T. P und 1 T. S erstarrt bei +10°, Pelletier, bei +4°, Faraday; erstarrt erst, wenn es längere Zeit auf −19° abgekühlt worden ist; schm. dann erst bei +5° bis 6°. D. 1.80. Dupré.

Das Gemisch aus 7 T. P und 5 T. S ist anfangs noch bei —6.7° fl., setzt aber Kristalle von S ab, während bei +4° erstarrendes P_2S zurückbleibt. Faraday.

Das Gemisch aus 1 T. P und 1 T. S erstarrt bei +5°, Pelletier, schm. bei 11.25°, Böttger; es bleibt bei —4° fl., doch schießt dann P_2S_6 an. Dupré.

Das Gemisch von 2 T. P und 3 T. S bleibt bei —4° fl., enthält aber Kristalle von P_2S_6. Dupré.

Das Gemisch aus 1 T. P und 2 T. S erstarrt bei +12.5°, zerfällt jedoch dabei in einen kristallinischen und einen fl. Teil. Pelletier.

Das Gemisch von 1 T. P auf 3 T. S erstarrt bei 37.5° zu einer zerreiblichen Masse. Schm. in kochendem W., gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen, citronengelb gefärbten, körnig-kristallinischen, ziemlich festen Masse, die, bei 15° gerieben, teigig wird. Levol. Schießt aus PS und noch schöner aus P_2S_3 beim langsamen Abkühlen in durchsichtigen, blaßgelb gefärbten Kristallen an, die man mit öfters erneuertem Fließpapier trocknet. D. 2.62. Fängt bei 100° an, zu schmelzen und gesteht bei jedesmaligem Erkalten kristallinisch. Dupré.

Schmelzpunkte von Gemengen aus P und S nach A. Helff:

Gew.-Proz. P	Gew.-Proz. S	Erniedrigung Gef.	Erniedrigung Berechn.	Differenz
99.67	0.33	0.54	0.49	+0.06
99.33	0.67	1.10	1.01	+0.09
98.90	1.10	1.75	1.65	+0.10
98.30	1.70	2.65	2.55	+0.10
97.56	2.44	3.79	3.66	+0.13
96.91	3.09	4.76	4.64	+0.12
96.42	3.58	5.53	5.38	+0.15
95.88	4.12	6.34	6.19	+0.15
95.35	4.65	7.18	6.98	+0.20
94.57	5.43	8.40	8.15	+0.25
93.35	6.65	10.28	9.98	+0.30
92.28	7.72	11.98	11.58	+0.40
91.08	8.92	13.99	13.39	+0.60
90.17	9.83	12.55	14.75	+0.80
88.60	11.40	18.00	17.10	+0.90
99.31	0.69	1.09	1.04	+0.05
98.75	1.25	1.98	1.88	+0.10
97.41	2.59	4.00	3.90	+0.10
96.83	3.17	4.86	4.76	+0.10
96.06	3.94	6.02	5.92	+0.10
95.29	4.71	7.22	7.07	+0.15
90.92	9.08	13.83	13.63	+0.20
86.96	13.04	20.06	19.56	+0.50
90.90	9.10	14.05	13.65	+0.40
79.49	20.51	31.35	30.75	+0.60
79.47	20.51	31.25	30.75	+0.50
86.96	13.04	19.96	19.56	+0.50
83.34	16.66	25.61	25.01	+0.60
79.99	20.01	30.81	30.01	+0.80

Maximaldepression: 36.20

Es existiert unterhalb 100° keine einheitliche, gut definierte Verb. von S und P. Es gibt Mischkristalle von S und P, die reich an S und der oktaedrischen Modifikation des letzteren isomorph sind; dieselben können leicht in fl. Zustande falsche Gleichgewichte bilden. Es existieren Mischkristalle, welche reich an P und der gewöhnlichen Modifikation desselben

isomorph sind; sie können selbst bei sehr niedriger Temp. infolge der B. falscher Gleichgewichte isoliert werden. Es gibt einen eutektischen Punkt, — ein Konglomerat der beiden Arten von Mischkristallen, welches 0.228 S und 0.772 P enthält und schnell und vollständig bei 9.8° schm. — der eine wohldefinierte Verb. vortäuscht. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **135**, 165; *C.-B.* **1902** II, 559). — Werden fl. Gemische von P und S in geschlossenen Röhren längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so enthalten sie nach der Belichtung ein Gemisch von gewöhnlichem P, rotem P, S und Schwefelphosphor. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **138**, 364; *C.-B.* **1904** I, 783). — Erhitzt man die Gemische von P und S vorher im Rohre auf 200° und bestimmt man dann die FF., so weist die aus diesen und dem S-Gehalt der Gemische konstruierte Kurve 4 Temperaturmaxima und 4 Minima auf; die ersteren (167°, 296°, 272° und 314°) entsprechen den Sulfiden P_4S_3, P_2S_3, P_2S_5 und P_3S_6, die letzteren (—40°, +46°, 230° und 243°) entsprechen den eutektischen Gemischen P_2S, PS, PS_2 und PS_3. Das eutektische Gemisch PS_2 ist ohne Zweifel nichts anderes als P_3S_6. H. GIRAN (*Compt. rend.* **142**, 398; *C.-B.* **1906** Ia, 992). — Ein Gemisch von 33.5% S erstarrt allmählich von +35° ab und der erstarrte Körper kann demnach kein eutektisches Gemisch sein. Der eutektische Punkt der Gemische liegt vielmehr bei —7° und entspricht einem Gemisch mit 20%S (P_4S anstatt P_2S). Die Gemische mit mehr als 20%S besitzen in hohem Maße die Eigenschaft, im falschen Gleichgewichte zu verharren, d. h. sie erstarren bei Abwesenheit von P_4S_3-Kristallen erst dann, wenn sie sehr stark abgekühlt werden. Hierbei erreicht man aber die unterhalb der beiden Erstarrungskurven liegende Region, die entstehenden Kristalle sind isomorph mit dem P und ihre FF. kommen auf der Verlängerung derjenigen Linie zu liegen, welche den F. des reinen P enthält. Der eutektische Punkt liegt im allgemeinen auf dem Schnittpunkte von zwei nahezu geraden Linien, die von den FF. der beiden reinen Komponenten herkommen; die Erstarrungslinie der an P_4S_3 reichen Kristalle zeigt aber insofern eine ganz eigenartige Form, als sie von zwei nahezu geraden Linien sehr verschiedener Neigung gebildet wird. Der zweite Teil dieser Linie bildet durch seinen Schnittpunkt mit der Erstarrungslinie der an P reichen Kristalle den eutektischen Punkt. Der Punkt indessen, wo sich die beiden Teile der Erstarrungslinie der an P_4S_3 reichen Kristalle schneiden, muß als ein Übergangspunkt betrachtet werden; er entspricht einem S-Gehalt von 36% und einer Temp. von 44°, also dem F. des reinen P. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Unregelmäßigkeit dürfte durch die Annahme gegeben werden, daß sich oberhalb 44° Kristalle von reinem P_4S_3, unterhalb 44° Mischkristalle von P_4S_3 und reinem P abscheiden. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **142**, 1045; *C.-B.* **1906** IIa, 6).

Aus stark abgekühlten Lsgg. von P und S in CS_2 scheiden sich kleine, gelblich-weiß gefärbte, leicht schmelzbare Kristalle von Schwefelphosphor [von nicht angegebener Zus.] aus. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 242; *Compt. rend.* **31**, 172; *Instit.* **1850**, 249; *J. prakt. Chem.* **51**, 159; *Pharm. C.-B.* **1850**, 664; *J. B.* **1850**, 271; *Ann.* **78**, (1851) 76). — Aus Lsgg. von P und S in CS_2 bilden sich keine chemischen Verbindungen. A. HELFF. — Lsgg. von P und S in CS_2 reagieren selbst im direkten Sonnenlichte kaum; bei Ggw. einiger J-Kristalle erfolgt indessen, wenn S im Überschusse zugegen ist, im Laufe von 1 bis 2 Tagen eine reichliche Abscheidung von P_3S_6. Dieses Sulfid ist jedoch nicht das einzige, welches man auf diese Weise erhalten kann. Setzt man zu der einen Überschuß von S enthaltenden Lsg., sobald das Wiederauftreten der Jodfärbung das Ende der Rk. anzeigt, nach und nach etwas P hinzu, so verschwindet die Färbung wiederum und erscheint von neuem, sobald sämtlicher P in Rk. getreten ist. Wird der Zusatz von P mehrmals wiederholt, so verwandeln sich die ersten Kristallnadeln schließlich in warzenförmige Kristallgebilde, welche anscheinend aus niederen Sulfiden bestehen. Läßt man andererseits den S immer noch in J enthaltenden CS_2-Lsg. auf überschüssigen P einwirken, so entstehen kleine Kristalle von der Zus. P_3S_5. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **138**, 364; *C.-B.* **1904** I, 783).

Der unter Ae. aufbewahrte Schwefelphosphor trübt sich schnell am Tages- und noch schneller im Sonnenlichte, und bedeckt sich mit einem weißen Häutchen, welches aber beim Aufbewahren im Dunkeln wieder verschwindet; eine Rötung im Licht zeigt er weder unter Ae., noch unter W., wie schon BÖCKMANN fand, noch unter Weingeist. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor raucht und leuchtet an der Luft, der aus gleichen Teilen bestehende noch bei —1°. HEINRICH. — P_2S raucht weniger an der Luft, entzündet sich aber leichter als P; PS_3 raucht und leuchtet weniger und entzündet sich erst bei über 100°; beim schnellen Verbrennen entstehen SO_2 und P_2O_5. DUPRÉ. — HNO_3, D. 1.52, entwickelt mit Schwefelphosphor unter heftigem Zischen NO und NO_2 und entzündet ihn in einigen Minuten; HNO_3, D. 1.2, sowie konz. H_2SO_4 oder HCl wirken bei gewöhnlicher Temp. nicht merklich ein. BÖTTGER. Mit einer wss. Lsg. von HOCl liefert Schwefelphosphor H_2SO_4, H_3PO_4, Cl und HCl. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152). — Bei 14° auf J gespritzt, entzündet er sich augenblicklich mit großer, ziemlich ruhiger Flamme. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor, unter W. aufbewahrt, bläht sich allmählich auf, entwickelt H_2S, das wegen seines Gehalts an Schwefelphosphordampf im Dunkeln

leuchtet, und gibt an das W. eine Säure ab. PELLETIER. — Das Gemisch aus 1 T. P und 3 T. S wirkt nicht auf W., außer am Sonnenlichte, und noch schneller bei 80° bis 100°; das W. wird getrübt und enthält H_2S. Ein Teil des sich bildenden H_2S scheint, mit S zu H_2S_2 verbunden, dem Schwefelphosphor beigemischt zu bleiben und ihn leichter schmelzbar zu machen. Hieraus erklärt sich die Abweichung in den Angaben über den F., und aus der späteren Zers. des H_2S_2 erklärt sich das Aufblähen des Schwefelphosphors. Auch wird starrer Schwefelphosphor beim Hinzufügen von H_2S_2 fl. und er erweicht, wenn man zu ihm unter W. einen Strom von H_2S leitet. NH_3 macht ihn sogleich wieder fest und färbt sich dabei gelb. LEVOL. — CS_2 zieht aus gleichviel Schwefelphosphor besonders den P aus und scheidet den meisten S in Verb. mit etwas P aus. — Kochende, starke KOH zieht aus der Verb. den S aus und hinterläßt wasserhellen P; dieser nimmt aber aus der Fl. bei längerem Zusammenstehen wieder S in sich auf. BÖTTGER. — Der Schwefelphosphor vereinigt sich leicht mit fetten Ölen zu leuchtenden Gemischen.

Roter P verbindet sich mit S noch nicht bei dessen F., sondern erst bei etwa 230°. SCHRÖTTER. — Er läßt sich mit S unter Druck nicht vereinigen. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **5**, 492; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 641; *Chem. N.* **48**, 66; *Ber.* **15**, 999; *J. B.* **1883**, 30).

B. P_4S. a) *Flüssiges.* — 1. Durch Zusammenschmelzen von P und S im Verhältnis von 4:1 unter W. oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbade. BERZELIUS (*Ann.* **46**. (1843) 129). Die Vereinigung erfolgt unter W. schon bei gewöhnlicher Temp. WICKE (*Ann.* **86**, 115; *J. B.* **1853**, 326). — Schließt man sorgfältig getrocknete P-Stangen mit S in erbsengroßen Stücken in eine mit CO_2 gefüllte Gasröhre ein, so beginnt die Einw. sofort; die Berührungsstellen zwischen P und S werden feucht, während der S tief in die glatten Flächen des P einschmilzt. Das fl. Sulfid benetzt binnen kurzer Zeit in immer reichlicheren Mengen die Wandungen der Röhre, während die P-Stangen durch Abschmelzung mehr und mehr verschwinden. Bei häufigem Durchschütteln vollzieht sich dieser Vorgang ziemlich schnell, läßt sich aber schon durch schwaches Erwärmen der Röhre auf 30° bis 40° ganz außerordentlich beschleunigen. Die Schnelligkeit, mit der dieses Zusammenfließen sich vollzieht, hängt ganz wesentlich auch vom Zerteilungsgrade, also der Größe der wirksamen Oberfläche beider Komponenten ab. Bei zahlreichen, derartig angestellten Versuchen wurden jedoch nie klare Präparate erhalten; die stark getrübten Fll. hellten sich aber auf, wenn sich die Röhren längere Zeit in vertikaler Stellung befanden, während die Ursache der Trübung, ein lockeres, weißgelb gefärbtes Pulver, zu Boden sank; dieses Pulver entstammte dem angewandten S; nur aus CS_2 umkristallisierter S vermag mit dem P zu einem klaren, durchsichtigen Öle zusammenzufließen, ohne eine Spur eines unl. Rückstandes zu hinterlassen. Der aus S-Blumen dargestellte unl. S bestäubt die Oberfläche des trockenen P, ohne daß dieser selbst nach wochenlangem Liegen feucht würde; auch schm. P ist nicht imstande, auf unl. S einzuwirken, und erst bei ungefähr 80° wird letzterer unter B. von klarem, fl. Schwefelphosphor allmählich gelöst, ein Prozeß, der sich bei Anwendung von 1 T. S auf 4 T. P und bei 90° bis 95° schnell vollzieht. Der sogen. weiche S fließt bei gewöhnlicher Temp. gleichfalls nicht mit P zusammen; in schm. P wird er gelb und undurchsichtig und liefert beim anhaltenden Erwärmen fl. Sulfid, geht jedoch nur zum kleinen Teile in solches über. Die klaren Kristalle des prismatischen S vereinigen sich ebenso leicht, wie die aus CS_2 erhaltenen oktaedrischen mit P zu fl. Schwefelphosphor, und zwar bewahren sie bis zum letzten Momente des Verschwindens ihre Klarheit. H. SCHULZE. — Schm. man P und S in den für die Formel verlangten Verhältnissen selbst bei 100° zusammen, so erhält man keine Verb., sondern nur eine Lsg. des S im P; die Ggw. von S erniedrigt den F. des P, ähnlich wie ein Salz den Gefrierpunkt des W. erniedrigt; im CO_2-Strome läßt sich der P abdestillieren; erhöht man aber die Temp. auf 130°, so findet die Verb. unter heftiger Wärmeentwicklung und Feuererscheinung statt. Die Ggw. des überschüssigen P, der augenscheinlich unverbunden bleibt, hat hier dieselbe Wirkung, wie der Sand bei der Darst. von P_4S_3 (s. S. 253). Versuchte man den überschüssigen P durch Dest. zu trennen, so färbte sich die Substanz rot und es fanden plötzlich zwei aufeinanderfolgende Explosionen statt, wodurch Substanz aus der Retorte geschleudert und der größte Teil in einen festen roten Körper verwandelt wurde, der aus rotem, mehr oder weniger P_4S_3 zurückhaltenden P besteht. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1629). — 2. Durch Digerieren von P mit einer alkoh. Lsg. von K_2S_5 (Schwefelleber). Der P entzieht dem K_2S_5 Schwefel und verwandelt sich dadurch in P_4S, ohne später aus der im Überschuß vorhandenen Schwefelleber noch mehr S aufzunehmen. BÖTTGER. BERZELIUS. — Auch wss. Lsg. von Kalium- oder Ammoniumpolysulfiden geben an schm. P Schwefel ab und der P hat nach einigen Tagen (die Zeit ist von der Temp. und Konz. der Lsg. abhängig) ein Maximum von S aufgenommen, welches dem für P_4S berechneten (2[illegible] %) nur nahe kommt, nicht aber gleich ist. Fl. Schwefelphosphor aus P und 1) alkoh. Kaliumpolysulfid enthielt nach 3 Tagen 18.50 % S, nach 6 Tagen 19.37 % S; 2) wss. Kaliumpolysulfid enthielt nach 3 Tagen 19.08 % S, nach 6 Tagen 23.57 % S; 3) wss.

Ammoniumpolysulfid enthielt nach 3 Tagen 22.14% S, nach 6 Tagen 24.75% S. Die erhaltenen Prodd. verhalten sich sonst ganz, wie die unmittelbar aus P und S dargestellten. Auch aus Wasserstoffsupersulfid und P entsteht fl. Schwefelphosphor. Zunächst vereinigt sich der P mit dem darin gel. überschüssigen S und erst dann beginnt die Zers. durch das Wasser. H. SCHULZE.

Bei 0° und darüber farblose, durchsichtige Fl., von der Konsistenz eines fetten Oles. Erstarrt bei etwas niedrigerer Temp. zu einer Masse feiner, farbloser Kristalle. Raucht an der Luft und riecht nach Phosphor. BERZELIUS. — Wird am Sonnenlichte trübe, im Dunkeln wieder klar. WICKE. — Kann in einer mit ausgekochtem W. gefüllten und gut verkorkten Flasche ohne Zers. aufbewahrt werden. BERZELIUS. — Der genau nach der Formel P_4S zusammengesetzte fl. Schwefelphosphor verhält sich beim Abkühlen keineswegs wie eine chemische Verb.; er erstarrt nicht bei einer bestimmten Temp. zu einer homogenen Masse, sondern scheidet schon bei geringer Temperaturerniedrigung auf 8° bis 9° P-Kristalle ab, die sich teils lose in der restierenden Fl. befinden, teils an den Wandungen festsitzen und namentlich dann, wenn sie bei vertikaler Stellung der Röhre entstanden sind, die Rhombendodekaedergestalt gut erkennen lassen. Bei 15° löst sich der P schnell wieder auf, um bei niederen Tempp. von neuem auszukristallisieren. Die ursprüngliche Fl. enthielt 79.49% P und 20.51% S (gemäß P_4S); der bei 9° auskristallisierte Teil enthielt 98.01% P und 1.81% S; der bei 9° fl. gebliebene Teil enthielt 75.03% P und 24.12% S. Der ausgeschiedene P war offenbar mit Mutterlauge beladen, von welcher er sich übrigens auf keine Weise trennen ließ. H. SCHULZE. — Das Rohprod. bildet ein nur schwach gelblich gefärbtes, öliges Liquidum, welches an der Luft leicht entzündlich und zersetzlich ist und demgemäß unter W. aufbewahrt werden muß. A. HELFF. — Kann in einer O-freien Atm. unverändert destilliert werden. Entzündet sich leicht an der Luft, besonders wenn es von einem porösen Körper eingesogen ist. BERZELIUS. — Leitet man H über das Prod., so besitzt das entweichende Gas schon bei gewöhnlicher Temp. starken P-Geruch und beim Kp. des W. entweicht P in merkbaren Mengen, welcher sich an den kühlen Stellen des Gefäßes als feiner Tröpfchenbeschlag kondensiert. Eine Temp. von 150° genügt, um bei schnellem Gasstrom schon nach kurzer Zeit große, zeitweilig zurückfließende Tropfen entstehen zu lassen, die beim Abkühlen erstarren und frei von S sind. Der entweichende H ist bei 150° mit PH_3 beladen, der sich beim Austritt an der Luft entzündet. Abgesehen von der letzten Erscheinung verhält sich die Masse beim Erhitzen im CO_2-Strome ebenso. Eine vollständige Zerlegung ist aber nicht zu erreichen, weil nach einiger Zeit eine mit explosionsartiger Heftigkeit verlaufende Rk. auftritt; nur in einigen Fällen gelang es, die Rk. solange fortzusetzen, bis keine Dämpfe von P mehr entwichen. Der Rückstand hatte dann nahezu die Zus. P_4S_3, und daneben hatten sich wenige mg weißer, nadeliger Kriställchen, möglicherweise P_2S_3, gebildet. H. SCHULZE. — Füllt man das Prod. vorsichtig mittels Scheidetrichter unter sorgfältiger Vermeidung des Luftzutrittes in eine mit H gefüllte Retorte und erhitzt man es, so tritt entweder schon beim Umfüllen Zers. ein, die sich in einem rotbraunen Schleier an der Oberfläche zeigt, oder es erfolgt beim Erhitzen plötzlich eine außerordentlich heftige Explosion verbunden mit Feuererscheinung, wobei die Retorte mit aller Gewalt zersprengt und ihre Trümmer umhergeschleudert wurden. Genau dieselben Erscheinungen treten bei der Anwendung von CO_2 ein. Schmp. 12.95°, Mol.-Gew. 151 bzw. 148 (ber. 156). A. HELFF. — Unl. in A. und Ae.; bildet aber mit beiden ll. Zersetzungsprodukte. — Fette und flüssige Öle lösen geringe Mengen auf; die Lsg. leuchtet im Dunkeln und raucht schwach, wenn sie mit Luft in Berührung kommt. BERZELIUS. — Schüttet man das Prod. im gleichen Vol. CS_2 mit 2 Vol. $CHCl_3$, so scheidet sich scheinbar unveränderter Schwefelphosphor aus, wiederholt man jedoch das Verfahren mehrere Male, so erhält man schließlich festen P. Gef. 98.53% P und 0.74% Schwefel. H. SCHULZE. — Oxydiert sich in lufthaltigem W. allmählich auf Kosten der Luft zu H_3PO_4. Entwickelt beim Kochen mit W. langsam H_2S. — Beim Digerieren mit KOH oder NaOH bildet sich Alkalihypophosphit, ein Alkalipolysulfid und ein Teil P bleibt frei von S zurück, der beim Erkalten erstarrt. — Löst beim Erwärmen noch mehr P auf, der sich beim Abkühlen in Rhombendodekaedern wieder abscheidet. BERZELIUS.

b) *Rotes.* — Man erhitzt mit fl. P_4S durchfeuchtetes wasserfreies Na_2CO_3 im Sandbade einige Stunden lang so stark, daß ein danebenstehendes Gefäß mit W. gerade im Sieden erhalten wird. Es entstehen „Halb-Schwefelphosphor-Schwefelnatrium“ und rotes P_4S; zugleich bildet sich infolge von Luftzutritt ein weißes selbstentzündliches Sublimat von P_2O_3. Wenn die von unten beginnende Rötung nicht mehr zunimmt, schneidet man das Rohr dicht über der geröteten Schicht ab, wirft es sofort in W., da sich die Masse sonst entzünden würde, wäscht das in W. sich abscheidende rote P_4S mit ausgekochtem W. aus und trocknet es zwischen Filtrierpapier. — Tief zinnoberrot. Pulverförmig; zeigt u. Mk. glänzende, kantige Flecken, die eine kristallinische Struktur andeuten. — Geschmack- und geruchlos. — Entzündet sich leicht an der Luft. — Im H-Strome erhitzt, verflüchtigt es

sich, ohne zu schmelzen, und verdichtet sich zu fl. P_2S. Die rote Modifikation geht also durch die Verwandlung in Gas in die gewöhnliche über. Reine HNO_3, D. 1.22, hat zuerst keine Wirkung, nach einiger Zeit löst sie aber das Prod. plötzlich und sehr heftig auf. Von schwacherer Säure wird es nur beim Erwärmen angegriffen. Verbindet sich mit den Sulfobasen zu „Halb-Schwefelphosphor-Schwefelmetallen" (Hyposulfophosphiten von BERZELIUS), in welchen der „Halb-Schwefelphosphor" und die „Schwefelbase" gleiche Mengen S enthalten. BERZELIUS.

		BERZELIUS
4P	20.408	21.331
S	79.592	78.669
P_4S	100.000	100.000

Nach A. HELFF, sowie nach H. SCHULZE ist das Prod. keine chemische Verb. A. HELFF und F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1629) betrachten es als eine Lsg. von S in Phosphor; nach G. LEMOINE (*Compt. rend.* **96**, 1630; *Ber.* **16**, 1672; *J. B.* **1883**, 328) dagegen ist es wahrscheinlich eine chemische Verb.

C. P_2S bzw. P_4S_2. a) *Gewöhnliches.* — Man schmilzt 1 At. S und 2 At. P in derselben Weise zusammen, wie bei P_4S (s. S. 248). BERZELIUS (*Ann.* **46**, (1843) 126). Die Verb. wird leicht trübe, indem sich Phosphoroxyd bildet. Am leichtesten erhält man die Fl. klar, wenn man sie aus einer am Ende ausgezogenen Glasröhre unter dem Drucke einer hohen Flüssigkeitssäule in W. ausfließen läßt. Oder man überbindet das Ende einer Glasröhre mit Leinen, gießt die Fl. hinein und auf diese ein wenig W. und preßt das Prod. mittels eines Stempels hindurch. — Auch durch NH_3 kann man das P_2S abklären, doch bewirkt dieses zum Teil Zersetzung. BERZELIUS. — Zur Bereitung ist immer gelindes Erwärmen notwendig, wenn nicht zuviel S ungelöst bleiben soll. H. SCHULZE.

Klare, gelbe, schwer bewegliche, das Licht stark brechende Fl. von starkem, widerlichen Geruche, der zugleich an P_2O_3 und S_2Cl_2 erinnert. Im gasförmigen Zustande farblos. Erstarrt einige Grade unter 0° zu einer farblosen Masse, die aus feinen verwebten Kristallen besteht; der Kristallisationspunkt liegt tiefer als bei P_4S. BERZELIUS. — Beim Erkalten der Masse scheiden sich Kristalle von S aus, die geringe Mengen von P enthalten, durch Umkristallisieren aus CS_2 aber leicht rein zu erhalten sind. Der nicht erstarrte Anteil enthielt 77.87 % P und 22.50 % Schwefel. H. SCHULZE. — Raucht an der Luft und leuchtet im Dunkeln. Entzündet sich leicht an der Luft schon bei wenig erhöhter Temp., brennt wie P mit leuchtender Flamme und gibt einen dicken Rauch. Entzündet sich nicht, wenn man einen Tropfen auf einen festen Körper fallen läßt; ist es aber von einem porösen Körper eingesogen, so erhitzt es sich an der Luft und entzündet sich. — Beim langsamen Verdunsten von P_2S in einem geschlossenen Raume, in dem sich feuchte Luft befindet, die sich fortwährend langsam erneuern kann, verwandelt es sich durch Oxydation in H_2SO_4 und H_3PO_4, die sich absetzen. — In trockener Luft, die sich langsam erneuern kann, verwandelt es sich in drei Wochen in P_2O_3, P_2S_{12}, das auf dem Grunde der Fl. auskristallisiert, und eine braune Masse, die mit W. in H_3PO_4, H_2SO_4 und roten P zerfällt. — Kann in einer O-freien Atm. ohne Zers. destilliert werden. — Wird es in einer schlecht verschlossenen Röhre im Sandbade erhitzt, so verwandelt es sich in eine weiße, selbstentzündliche Masse, die zum größten Teile aus P_2O_3 besteht. BERZELIUS. — Verhält sich im CO_2 und H-Strome wie P_4S. H. SCHULZE. Mol.-Gew. gef. 163 und 160; ber. für P_2S: 94, für P_4S_2: 188. A. HELFF. — Verhält sich gegen A., Ae., flüchtige und fette Öle wie P_4S. — W. wirkt nur wenig ein. — Läßt man P_2S einige Tage in einem verschlossenen Gefäße mit ausgekochtem W. stehen, so tritt keine sichtbare Veränderung ein, beim Öffnen aber bemerkt man den Geruch nach H_2S. In einem offenen Gefäße unter w. lufthaltigem W. scheidet sich S ab und trübt dadurch das W., aber diese Einw. erfolgt sehr langsam. — Beim Digerieren mit ätzenden Alkalien wird Alkalihypophosphit und -polysulfid gebildet, während eine geringe Menge von S-freiem P zurückbleibt. — Beim gelinden Erwärmen mit einem Metallsulfid in einer O-freien Atm. entwickelt sich große Hitze und ein Teil der Fl. destilliert mit explosionsartiger Heftigkeit über; zugleich bildet sich „Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelmetall", in welchem P_2S in der roten Modifikation enthalten ist. — Beim Digerieren mit Metallsalzlösungen scheiden sich Metallsulfide aus, die veränderliche Mengen von „Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelmetallen" enthalten. Aus den Lsgg. der leicht reduzierbaren Metalle, z. B. Ag, wird nur das Sulfid gefällt. Aus Kupfersalzlösungen scheidet sich „Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelmetall" ab. — Verbindet sich wie P_4S, mit Sulfobasen zu „Einfach-Schwefelphosphor-Schwefelmetallen" (den *Hyposulfophosphaten* von BERZELIUS), in denen die Sulfosäure genau soviel S enthält als die Sulfobase, und mit fetten und flüchtigen Ölen. BERZELIUS.

Ist keine chemische Verb., sondern eine Lsg. von S in Phosphor. A. HELFF. Verhält sich keinesfalls wie eine chemische Verb. H. SCHULZE.

b) *Rotes.* — Man erhitzt in einem mit H gefüllten Apparate sehr gelinde trockenes, auf nassem Wege bereitetes und im H_2S-Strome erhitztes MnS mit fl. P_2S. Die Masse erhitzt sich dabei so stark, daß der größte Teil des überschüssigen P_2S von selbst abdestilliert; den Rest desselben treibt man durch sehr gelindes Erhitzen aus und behandelt dann die gelbgrüne Masse mit HCl, welche unter H_2S-Entw. $MnCl_2$ bildet und rotes P_2S ungelöst läßt. — Pomeranzengelbes Pulver, dem roten P sehr ähnlich. Geschmack- und geruchlos. Wird durch trockne Dest. in die fl. Modifikation umgewandelt, ohne vorher zu schmelzen. Wird beim Erhitzen dunkler, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Entzündet sich an der Luft nahe bei 100° und verbrennt mit leuchtender Flamme und dickem Rauch. — Beim Digerieren mit starker KOH entweicht schwerentzündliche PH_3 und in der alkal. Lsg. finden sich geringe Mengen H_3PO_4 und P_2S_3. Beim Erwärmen löst sich das Ganze auf und gibt dieselben Prodd. wie die fl. Modifikation (S. 250). — Wird von NH_3 schwierig gelöst; die Lsg. ist stark gelb gefärbt und gibt bei freiwilliger Verdunstung eine weiche, gelbe, halbdurchsichtige Masse, die beim Übergießen mit W. etwas P_2S als dunkelgelbes Pulver zurückläßt, während ein anderer Teil sich löst und durch Säuren gefällt werden kann. Hierbei bildet sich $(NH_4)_2S_2O_3$ und eine in W. schwerlösliche Verb. von $(NH_4)_2S$ mit P_2S — vielleicht mit einem Überschuß des letzteren, der sich beim Waschen des Ungelösten auflöst und nur eine geringe Menge NH_3 enthaltenden P_2S zurückläßt. Durch Säuren wird P_2S aus diesen Lsgg. in Form gelber Flocken gefällt, die kalt dunkler als in der Wärme sind. BERZELIUS.

Wird P_2S statt mit MnS mit ZnS in obiger Weise behandelt, so entsteht ein roter Schwefelphosphor mit weniger S, der Zus. P_3S entsprechend, welchen BERZELIUS als eine Verb. von rotem P_2S mit rotem P_4S betrachtete. Er hat dieselben äußeren Eigenschaften wie der rote P_2S. In kochendem fl. P_2S löst er sich zu einer roten Fl. und bleibt nach dem Abdestillieren des fl. Teils als dunkelroter, etwas weicher Kuchen zurück. BERZELIUS.

D. P_4S_3. *Sog. Phosphorsesquisulfid.* a) *Bildung.* — 1. Beim Erhitzen von rotem P mit S auf ungefähr 160°. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 407; *J. B.* **1864**, 132). — Man kann auch gewöhnlichen P verwenden, wenn man die Rk. durch Zugabe von Sand mäßigt. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1499). — Beim Erhitzen von vier At. rotem P und drei At. S bildet sich immer nur dieser Körper. A. HELFF. — 2. Neben möglicherweise P_2S_3 beim Erhitzen des sogen. P_4S im indifferenten Gasstrom, H. SCHULZE, oder für sich auf etwa 100°. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **96**, 1630; *Ber.* **16**, 1672; *J. B.* **1883**, 328). — 3. Neben P_3S_6 beim Erhitzen von P_2S_3 oder P_8S_{11} mit CS_2 auf 200° unter Druck. E. DERVIN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 433; *Ber.* **17**, Ref. 275; *J. B.* **1884**, 363). — 4. P_4S_3 bildet sich auch in geringer Menge neben P_4S_7 bei dem Versuche, P_2S_3 durch Zusammenschmelzen von 2 At. rotem P und 3 At. S darzustellen, aus dem Prod. der Destillation. A. HELFF. — 5. Neben P bei der Einw. von SO_2Cl_2, A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 467; *Ber.* **29**, Ref. 266; *C.-B.* **1896** I, 792) oder von $SOCl_2$, A. BESSON (*Compt. rend.* **123**, (1896) 884; *C.-B.* **1897** I, 12) auf PH_3.

b) *Darstellung.* — α) Man schmilzt in einem Kolben mit langem und weitem Halse, der mit einem weiten, unter Hg tauchenden Rohre versehen ist, etwas mehr als 4 At. roten P mit 3 At. S zusammen; die Einw. findet erst bei 160° plötzlich und unter starker Wärmeentwicklung statt. Man löst das Reaktionsprodukt in CS_2 auf, filtriert, läßt durch Abdampfen kristallisieren oder man dampft den CS_2 vollständig ab und trocknet den Rückstand im CO_2-Strom bei 200°. — Man kann ihn auch durch Schmelzen vom überschüssigem P trennen, indem man das Reaktionsprodukt im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 260° erhitzt, wobei der rote P sich zu Boden setzt. Auch bei Anwendung eines großen Überschusses von rotem P (12 At. P auf 1 At. S) bildet sich keine niedrigere S-Verb. des Phosphors. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 407). — β) 1. Man erhitzt roten P und S in äqu. Mengen innig gemischt in einer geschlossenen Röhre 8 Stunden auf 260°, löst die gebildete, gelbgefärbte, durchscheinende Masse in CS_2, filtriert und dampft die Lsg. bis zur Kristallisation ein. G. RAMME (*Ber.* **12**, 1351; *J. B.* **1879**, 227). — 2. Man destilliert das aus den Elementen in entsprechenden

Verhältnissen durch Zusammenschmelzen erhaltene Rohprod. unter 11 mm Druck und kristallisiert das Destillat aus CS_2 um. J. MAI. — 3. Man verdunstet die von der ersten Ausscheidung der bei der Dest. von P_2S_3 zuerst übergegangenen halbfesten Masse nach der Behandlung mit CS_2 abfiltrierte Lsg. im Vakuum weiter. So erhält man nur spärlich Kristalle, während der größte Teil als schmierige Masse zurückbleibt. J. MAI. — 4. Man bringt das Gemisch aus rotem P und S in ein mit einem seitlichen Ansatze versehenes Reagensglas, leitet CO_2 ein und erhitzt dann im H_2SO_4-Bade. Das braungefärbte Gemisch zeigt bis 114° keine Veränderung. Bei 114° bis 115° wird es weich, da der S schmilzt, was sich auch durch kleine Tropfen anzeigt. Allmählich wird das Ganze immer weicher und beginnt bei 125° bis 130° sich aufzublähen, um nach einiger Zeit wieder zusammenzufallen und bei 150° bis 160° wenig dickflüssiger zu werden. Manchmal erfolgt nun auch bis zu 250° keine Veränderung weiter, die Masse bleibt fl. und wird beim Erkalten fest; in anderen Fällen tritt Rk. ein, indem ein hellgelbgefärbter Dampf aufsteigt und das Prod. schwach sublimiert, die Glaswand mit gelben Tropfen, oder an höheren Stellen mit einem schwefelgelbgefärbten Sublimate bedeckend. Diese Erscheinung tritt bei den meisten Versuchen ein; das Thermometer zeigt dann die verschiedensten Tempp. an, von 160° beginnend ohne Regelmäßigkeit bis zu 240° und jedesmal dabei das Hg bis auf 300° bis 360° auftreibend. Eine Konstante konnte nicht beobachtet werden und es ist wahrscheinlich, daß, falls keine sichtbare Rk. in Gestalt einer Sublimation eintritt, dieselbe oberhalb 160° stattgefunden hat; es ist dies daraus zu schließen, daß aus einem bis zu dieser Temp. erhitzten Gemisch P_4S_3, mit CS_2 ausgezogen, beim Verdunsten des Lösungsmittels auskristallisiert. Sobald die Rk. eingetreten oder das Gemisch mindestens bis auf 160° erhitzt ist, kann die Flamme entfernt und der Rest des Gemisches in kleinen Mengen eingetragen werden. Eine größere Menge auf einmal zuzusetzen, ist nicht ratsam, da dadurch leicht Entzündung eintritt; ein weiteres Erhitzen ist meist überflüssig, da die Temp. durch das weitere Eintragen hoch genug bleibt. Von ganz besonderer Bedeutung ist, um Entzündungen oder Zerss. zu vermeiden, der Ausschluß von Luft. Das im Kolben erhaltene, graugelbgefärbte, kristallinische Prod., welches im Innern namentlich am Boden ausgebildete Kristalle in den Höhlungen zeigt, kann entweder durch Umkristallisieren aus CS_2 oder durch Dest. unter vermindertem Drucke gereinigt werden. Zu diesem Zwecke bringt man das rohe Prod. in eine tubulierte Retorte mit Vorlage aus einem Stück und erhitzt es unter 10 mm Druck. Hierbei bilden sich zuerst schwach gelbgefärbte Dämpfe, die sich dann im Halse der Vorlage zu ebenso gefärbten Tropfen verdichten und in der Vorlage nach dem Erkalten zu einem rein hellgelbgefärbten, fast farblosen kristallinischen Körper erstarren. Die Vorlage wird nach der Beendigung der Dest., welche bei 225° bis 235° vor sich geht, von der Retorte abgeschnitten und das Destillat mit CS_2 aufgenommen. Hierbei bleibt eine geringe Menge von metallischem P zurück. Die CS_2-Lsg. wird im CO_2-Strome filtriert und abgedampft, und die Kristalle werden schließlich noch einmal aus CS_2 umkristallisiert. A. HELFF. — 5. Man schmilzt 2 At. roten P und 3 At. S zusammen und destilliert das Rohprod. unter vermindertem Druck und mit besonderen Vorsichtsmaßregeln, da die Masse stark stößt. Zuerst bildet sich bei 235° ein eisblumenähnliches Sublimat, dann geht bis 286° eine schwach rötlichgefärbte Fl. über, die in der Vorlage eine schwefelgelbgefärbte Masse liefert. Das Hauptprodukt der Dest. geht bei 10 bis 11 mm Druck zwischen 286° und 332° über. Nach dem Erkalten bildet das Destillat zwei deutlich voneinander verschiedene Schichten; der zuerst übergegangene Teil ist gelb und halbfest, und darüber liegt ein festerer Körper von kristallinischer Struktur, welcher auf der Bruchfläche glänzt. Man trennt die Schichten mechanisch voneinander und behandelt die untere Schicht

mehrmals mit CS_2, um das P_4S_3 rein zu erhalten. A. HELFF. — 6. Man erhitzt gewöhnlichen P mit P_3S_6 in einer mit CO_2 gefüllten Röhre auf 320°, löst das gebildete blaßgelbgefärbte Prod. in CS_2, filtriert und dampft die Lsg. zur Kristallisation ab. G. RAMME. — 7. Man erhitzt das sogen. P_4S vorsichtig im Paraffinbade im CO_2-Strome weit unter seinem Kp. und dann bei 150° solange, bis keine P-Dämpfe mehr entweichen. H. SCHULZE. — 8. In einer tubulierten Retorte, durch welche ein CO_2-Strom hindurchgeleitet wird, werden 31 g P und 24 g grobgepulverter S auf dem Wasserbade geschmolzen und durch öfteres Umschütteln gut gemischt, bis keine Teilchen von nicht geschmolzenem S mehr vorhanden sind. Man bringt durch den Tubus 110 g feinen Sand, aus dem man vorher die Luft durch CO_2 verdrängt hat, schütttelt gut durch und erhitzt dann auf freiem Feuer im CO_2-Strome, wobei die Verb. eintritt und sich langsam gegen das Innere fortpflanzt. War die Mischung weniger innig, so ist die Rk. lebhafter und es tritt eine ziemlich starke Feuererscheinung ein: behandelt man den Sand vorher nicht mit CO_2, so fängt die Mischung häufig Feuer; ist die Menge des Sandes zu groß, so erfolgt die Verb. zu langsam und ein Teil des P destilliert unverändert über. Man trennt schließlich die Verb. durch Dest. vom Sande. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1500). — 9. 38.8 g roter P und 26.2 g S-Blumen werden innig gemengt im CO_2-Strome zusammengeschmolzen und das Prod. mit CS_2 extrahiert. Die nach dem Abdestillieren des CS_2 erhaltenen Kristalle werden aus der geringsten Menge CS_2 umkristallisiert. H. REBS. — 10. Im Großen wird P_4S_3 so gewonnen, daß man roten P und S mit einem leichten Überschusse des letzteren mischt und das Gemenge hierauf unter CO_2 langsam bis auf 330° erwärmt. Wird weniger hoch erwärmt, so läßt sich die abgekühlte Masse nur schwer oder gar nicht mahlen, da sie an der Luft weiche Konsistenz annimmt. Andererseits darf aber auch nicht zu hoch (über 340°) erhitzt werden, da dann das Prod. unzweifelhaft freien P enthält. J. MAI u. F. SCHAFFER (*Ber.* **36**, 780; *C.-B.* **1903** I, 950).

c) *Reinigung des Rohprodukts.* — 180 g Rohprodukt werden mit 250 g CS_2 warm ausgezogen und die Lsg. bei 0° zwei Tage stehen gelassen. Die Kristalle (80 g) werden abgesaugt und das Filtrat wird hierauf mit Petroläther vermischt. Die erneute Abscheidung (35 g) wird aus CS_2, dem $^1/_3$ seines Vol. Petroläther zugesetzt ist, umkristallisiert. Bei Verwendung von mehr Petroläther scheidet sich das Sulfid als geschmolzene Masse aus. Auch aus C_6H_6 oder Mischungen von diesem mit Petroläther läßt sich das Rohprod. vorteilhaft reinigen, zumal hierbei beim Erkalten sofort Kristalle erhalten werden, während CS_2 allein sehr häufig übersättigte Lsgg. bildet. Die Kristalle werden abgesaugt und mit derselben Mischung gewaschen. J. MAI u. F. SCHAFFER. E. SCHARFF (*Inaugural-Dissertation, Marburg* **1907**, 26).

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Gelbe geschmolzene Masse. Kristallisiert aus CS_2, PCl_3 oder $PSCl_3$ in geraden rhombischen Prismen von 81°30′, wird aber durch Sublimation bei 260° in Kristallen erhalten, welche im polarisierten Licht keine Färbung zeigen und auch ihrem Aussehen nach dem regulären System anzugehören scheinen; ist also wahrscheinlich dimorph. LEMOINE. — Große derbe Säulen mit aufgesetzten Pyramiden. H. RAMME. — Nach 7) gelbgefärbte, amorphe Masse, die beim Umkristallisieren aus CS_2 in flach aufliegenden Kristallisationen erhalten wird. H. SCHULZE. — Gelbgefärbter, kristallinischer Körper. F. ISAMBERT. — Lange, spießige Kristalle. H. REBS. — Hellgelbgefärbte, fast farblose rhombische Prismen. A. HELFF. — Gelblichgrüngefärbte, lange Nadeln. E. SCHARFF. — Um das Prod. aufbewahren zu können, muß man es, im CO_2-Strom getrocknet, in Röhren einschließen.

A. Helff. — Die Handelspräparate sind meist sehr unrein. So fand E. G. Clayton (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 129; *C.-B.* **1902** II, 183) in vier Proben folgendes:

Aussehen:	I. Citronengelb, feinkörnig.	II. Citronengelb, feinkörnig.	III. Dunkler gelb, grobkörnig.	IV. Grau, feinkörnig.
H_2O und flüchtige Stoffe (Verlust bei 100° in einer CO_2-Atm.)	0.19	0.18	8.74	7.31
P_4S_3	97.86	97.62	84.95	83.34
Roter P				1.81
S, l. in CS_2			4.17	
S, unl. in CS_2	0.46	0.40		0.17
H_3PO_4	1.30	1.63	2.14	1.23
$Ca_3(PO_4)_2$				3.35
$CaSO_4$				0.27
Fe_2O_3 etc.				1.72
SiO_2	0.19	0.17		0.80
	100.00	100.00	100.00	100.00
Wird leuchtend im Dunkeln bei	92°	93°		58°
Entzündungstemp.	94°	96°	86°	72°

Ein gutes Handelspräparat erleidet beim Aufbewahren in Luft von durchschnittlicher Trockenheit in fast gefüllten, gut verschlossenen Gefäßen nur eine geringe Veränderung; in einer feuchten Atm. oder in unvollständig verschlossenen Gefäßen findet aber eine merklich fortschreitende Oxydation statt; die Einw. erfolgt besonders schnell in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft und vielleicht in ausgedehntestem Maße bei Ggw. von Säuredämpfen, besonders von NO_2. E. G. Clayton u. G. N. Bacon (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 231; *C.-B.* **1904** I, 76).

D.[11]: 2.00. F. Isambert. — F.: 142°, Lemoine, 166° (zweimal aus CS_2 umkristallisiert), G. Ramme, 167° (für reines Prod.; nach der Behandlung mit CS_2 schmilzt es bei niedrigerer Temp., z. B. auch bei 142°, da es eine Spur von CS_2 zurückhält), F. Isambert; 165° (nach vollständigem Verdunsten des CS_2 im trockenen Raume), H. Rebs; 165° bis 166° (destilliert, aber nicht umkristallisiert), A. Helff; 155° bis 164°. J. Mai u. F. Schaffer: 167°, E. Scharff. In einem mit CO_2 gefüllten Röhrchen erhitzt, werden die Kristalle bei 130° undeutlich und erweichen bei 135°; bei 143° schmilzt ein Teil und fließt nach unten; bei 160° ist alles unten angesammelt. J. Mai. — Die aus CS_2 umkristallisierten Kristalle erweichen bei 135°, schmelzen bei 143° und werden bei 161° fl. Die Ursache, daß kein scharfer F. beobachtet wurde, ist darin zu suchen, daß das Prod. noch eine geringe Menge CS_2 einschließt. A. Helff. — Ein Zusatz von geringen Mengen P oder S genügt, um den F. von P_4S_3 beträchtlich herabzudrücken. H. Giran (*Compt. rend.* **142**, 398; *C.-B.* **1906** Ia, 992). — Siedet sehr regelmäßig gegen 380°. F. Isambert, bei 408° bis 418°. J. Mai. — Eine DD.-Bestimmung führte zu der Formel P_4S_3. G. Ramme. — Gef. 7.90, ber. 7.62. F. Isambert. — Gef. 8.13, 8.17, (im S-Dampfe bei 440°), 8.12, 7.40(?), 8.12 (im Cd-Dampfe bei 860°), ber. 7.61. G. Lemoine (*Thèses de doctorat, Paris* 1865; *Compt. rend.* **96**, 1630; *Ber.* **16**, 1672; *J. B.* **1883**, 328). — Gef. 7.43 und 7.55; ber. 7.62. A. Helff. — Mol.-Gew. gef. aus der Siedepunktserhöhung in CS_2, 228 bis 264; aus der DD. 214.6 und 218. Ber. 220. A. Helff.

Bildungswärme: $P_4 + S_3 = P_4S_3 \ldots + 16.4$ Kal. Da die Umwandlung des gewöhnlichen P in roten von einer größeren Wärmeentwicklung begleitet ist, so wird sich diese Verb. aus dem letzteren nicht bilden können; die Temp., bei welcher sich S und roter P vereinigen, liegt auch tatsächlich bei 180°. Das Umwandlungsbestreben des roten P in gewöhnlichen muß daher, damit sich diese Verb. bilden kann, schon bei 180° ziemlich

beträchtlich sein. F. ISAMBERT. — Die Tatsache, warum die Verb. des roten P mit dem S bei 180° plötzlich und unter lebhafter Wärmeentwicklung eintritt, während die Verb. aus P_4 und S_3 nur etwa 18.4 Kal. entwickelt, ist vielleicht eine Folge des verschiedenen Zustandes, den der rote P zeigt, je nachdem er bei niederer oder höherer Temp. dargestellt worden ist. Der durch Erhitzen in einem geschlossenen Rohre dargestellte rote P verbindet sich tatsächlich mit S selbst bei 260° nur sehr langsam und ohne die geringste Explosion. Die B. der Verb. P_4S_3 entspricht also nur einem unbedeutenden thermischen Vorgange. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **100**, 355; *J. B.* **1885**, 436).

Löst sich in CS_2, PCl_3 und $PSCl_3$ und kristallisiert aus diesen Lsgg. ohne Zers. — Löst sich in wss. Lsgg. von K_2S und Na_2S und bildet wahrscheinlich mit denselben bestimmte, chemische Verbb. — Löst sich in A. und Ae. unter Zersetzung. LEMOINE. — Ll. in CS_2. H. SCHULZE.

e) *Chemisches Verhalten.* 1. *An der Luft und beim Erhitzen.* — Bei gewöhnlicher Temp. an der Luft fast vollständig unveränderlich. — Schm. beim Erhitzen zu einer rötlich gefärbten Fl., entzündet sich beim Erhitzen an der Luft bei etwa 100°, destilliert ohne Zers. bei einer Temp. zwischen 300° und 400°, verflüchtigt sich aber im CO_2-Strome vollständig schon bei 260°. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 407). Verändert sich nicht merkbar an der Luft, schm. beim Erhitzen zu einer wenig gefärbten Fl., die sich bei stärkerem Erhitzen etwas rötlich färbt; entzündet sich gegen 100° und verbrennt langsam zu P_2O_5 und SO_2. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1500). Wird das durch Zusammenschmelzen von rotem P und S-Blumen im Verhältnisse von 5P : 3S erhaltene Rohprod. unter 11 mm Druck destilliert, so treten schwach gelbgefärbte Dämpfe auf, welche sich zu gelb gefärbten, das Glas nicht benetzenden Tröpfchen kondensieren. Die Fl. blieb auch in der Vorlage noch lange halbfest. Die Temp. hielt sich bei der Dest. hauptsächlich in den Grenzen von 230° bis 240°. In dem Siedekölbchen blieb ein dunkelrotgefärbter Rückstand, welcher mehrmals mit CS_2 ausgekocht, keinen wesentlichen Gehalt an S zeigte und deshalb als unveränderter, roter P anzusehen ist. Das Destillat besteht aus P_4S_3. J. MAI. — Beim Erhitzen des rohen Handelsprod. auf die Temp. des sd. Anilins (ca. 180°) im CO_2-Strome entweicht PH_3, wenig W. und ein Sublimat von P_4S_3, welches im Dunkeln so lange leuchtet, bis es ungefähr wieder Zimmertemp. angenommen hat. Beim Erhitzen im Dampfe von Phenanthren (340°) kommt die Schmelze ins Schäumen, entwickelt mehr PH_3 und liefert ebenfalls ein bei ca. 40° im Dunkeln leuchtendes Sublimat von P_4S_3. Die Entw. von PH_3 rührt von der Zers. von H_3PO_3 her, die sich beim Aufbewahren des Rohprodukts bildet. — Die gereinigte Masse schm. zu einer bernsteingelbgefärbten Fl. zusammen und nimmt erst bei höherem Erhitzen eine rötliche Farbe an. In den entweichenden Gasen können nur ganz geringe Mengen von H_2S und kein PH_3 mehr nachgewiesen werden. Doch entweicht mit dem CO_2 ein Rauch, der sich nie ganz absetzt, von W., Säuren oder Basen nicht absorbiert, aber von CS_2 gelöst wird und aus P_4S_3 besteht, das in feinverteiltem Zustande schon bei gewöhnlicher Temp. vom Gasstrome mitgerissen wird. Erhitzt man schließlich zum gelinden Sieden, so riecht der Anflug auf das intensivste nach P, raucht an der Luft und leuchtet im Dunkeln schon in der Kälte. — Erwärmt man das umkristallisierte Prod. auf 40° bis 50°, so steigen bald weiße Nebel von charakteristischen Geruche auf und die Masse leuchtet im Dunkeln ganz intensiv. Ein Entzünden findet nicht statt. Man kann dieses Verhalten nur einer langsamen Oxydation zuschreiben, analog, wie dies beim P selbst der Fall ist. Der Rückstand ist klebrig und zeigt stark saure Rk. — Wird das gereinigte Sulfid im CO_2-Strome destilliert, so sublimiert neben dem P_4S_3 freier P, der sich bei der hohen Temp. teilweise in roten umwandelt. J. MAI u. F. SCHAFFER.

Wird P_4S_3 in Luft bis auf 80° erhitzt, so sieht man im Dunkeln grünliche Flammen über die Masse hinlaufen und weiße Nebel von charakteristischem, widrigem Geruche steigen auf. Wird O eingeleitet, so wird das Leuchten anfangs intensiver, um bald zu verschwinden. Es gibt demnach, wie beim P_4O_6 einen maximalen O-Druck, bei welchem das Leuchten aufhört; bei der Oxydation kann O_3 nicht nachgewiesen werden. Da P_4S_3 bei höherer Temp. unter teilweiser Rückbildung von gewöhnlichem P zersetzt wird, ist zu schließen, daß man es hier mit einem reinen P- oder P_4O_6-Leuchten zu tun hat, indem der freigewordene P unter Leuchten oxydiert wird. — Die Leuchterscheinungen nehmen hier einen ganz regelmäßigen Verlauf. Bei 69° und 368 mm Druck zeigt sich plötzlich direkt über der Substanz ein klares, intermittierendes Leuchten von anfänglich langen Perioden, die mit allmählicher Druckverminderung kürzer werden, bis bei 260 mm Druck das Licht sich über

die ganze Substanz verbreitet und diese einer leuchtenden P-Stange gleicht. Bei Druckvermehrung nimmt die Erscheinung den umgekehrten Verlauf und verschwindet ungefähr wieder bei demselben Drucke, bei welchem sie aufgetreten war (366 mm). — Das Leuchten beginnt regelmäßig bei 65° und bei 90° brennt die Substanz ab; läßt man das permanente Leuchten zur vollen Entw. kommen, durch längeres Warten oder weitere Druckverminderung, so findet gleichfalls Entflammung statt. Die Substanz verbrennt stoßweise mit grünlich gefärbter Flamme. Das Leuchten verschwindet in der Regel nicht bei dem Drucke, bei dem es zuerst erschien, sondern bei einem etwas höheren und der Unterschied vergrößert sich mit der Steigerung der Temp. Ist das Leuchten durch Erhöhung des Druckes verschwunden, so tritt es bei einer gleichfolgenden Druckverminderung bei einem höheren Drucke auf als das erste Mal.

Maximale Leuchtdrucke. a) Im trockenen O: I. Zimmertemp.: 11° C.; B.: 748.55 mm; II. Zimmertemp.: 11° C.; B.: 738.09 mm.

t	I. Pa	I. Pp	I. Pe	II. Pa	II. Pp	II. Pe
65°	264.50	242.05	310.45	280.39	235.09	275.89
70°	386.75	321.85	389.25	374.29	311.89	383.29
75°	483.25	427.05	496.85	471.09	401.59	524.49
80°	558.42	506.05	592.25	569.41	493.09	601.29
85°	627.75	557.85	632.25	619.32	564.43	638.28
90°	661.72	595.75	679.15	661.59	593.09	694.09

b) Im feuchten O: I. Zimmertemp.: 11° C.; B.: 754.07 mm; Tension des W.-Dampfes bei 11°: 9.81 mm; II. Zimmertemp.: 11° C.; B.: 751.07 mm; Tension des W.-Dampfes bei 11°: 9.81 mm.

t	I. Pa	I. Pp	I. Pe	II. Pa	II. Pp	II. Pe
65°	274.35	250.27	281.36	258.60	219.17	
70°	368.48	294.59	387.67	348.23	281.15	347.97
75°	481.23	403.95	486.17	464.92	393.07	475.28
80°	633.82	513.74	650.11	647.60	543.25	701.72
85°	766.47	688.01	823.23	829	680.66	914.13
90°		870.55		986.62	828.93	

c) In trockener Luft: I. Zimmertemp.: 11.5°; B.: 752.57 mm; II. Zimmertemp.: 11.5°; B.: 751.87 mm.

I.

t	Pa	Pp	Pe	pa	pp	pe
60°	388.77	299.27	438.07	77.75	59.85	87.61
65°	645.77	529.97	778.57	129.15	105.99	155.71
70°	916.37	818.47	1043.07	183.27	163.69	208.61
75°	1030.87			226.17		

II.

t	Pa	Pp	Pe	pa	pp	pe
60°	397.77	320.77	439.57	79.55	64.15	87.91
65°	577.07	519.97	773.57	115.41	103.99	154.71
70°	930.37	797.57	957.27	186.07	159.51	191.45
75°	1009.17	868.87	1079.07	201.83	173.77	215.81

d) In feuchter Luft: I. Zimmertemp.: 11°; B.: 762.05 mm; Tension des W.-Dampfes bei 11°: 9.81 mm; II. Zimmertemp.: 11°; B.: 745.08 mm; Tension des W.-Dampfes bei 11°: 9.81 mm.

I.

t	Pa	Pp	Pe	pa	pp	pe
60°	352.83	254.05	441.65	68.60	48.45	86.37
65°	452.05	335.25	480.55	88.45	65.09	94.15
70°	582.42	470.55	709.15	114.52	92.15	139.87
75°	805.55	684.55	925.75	159.15	134.95	183.19

II.

t	Pa	Pp	Pe	pa	pp	pe
60°	356.28	244.08	408.31	62.29	46.85	79.70
65°	440.65	354.82	492.55	86.17	69	96.55
70°	596.78	488.58	626.28	117.39	95.75	123.29
75°						

Pa = Druck des beginnenden, Pp = Druck des permanenten, Pe = Druck des verschwindenden Leuchtens; pa, pp, pe = korrespondierende O-Partialdrucke.

Durch Toluol wird das Leuchten wenig beeinträchtigt; die Substanz scheint beruhigend auf die Rk. einzuwirken, da die Intermittenzen genauer und regelmäßiger zum Vorschein kommen als in reinem O. — Durch Terpentinöl wird das Leuchten sehr geschwächt und die Intermittenzerscheinungen bleiben oft aus; bei höheren Tempp. erfolgt leichtes Anbrennen der Substanz. — Bei Ggw. von Jodbenzol ist das Leuchten äußerst träge und die Intermittenzerscheinungen bleiben oft aus. — Bei Ggw. von C_6H_6 erfolgt schwaches Leuchten und wiederholtes Abbrennen der Substanz. — $CHCl_3$ schwächt die Lichtwirkung wenig; schönes Intermittenzleuchten. — Bei Ggw. von CS_2 erfolgt sehr träges Leuchten; häufig fehlt das periodische Leuchten. — Bei Ggw. von A. erfolgt schwaches Leuchten. (Tabellen hierfür im Original.) — Bei Ggw. von Ae. ($\frac{v}{V} = \frac{1}{10}$ 4.48 v. %; B.: 736.86 mm; Sättigungstemp.: 13°; Dampfdruck bei 13°: 330.61 mm) trat bei 90° ein schwaches Glühen auf bei einem O-Partialdrucke von 87.19 mm, das bei 110 mm Druck wieder verschwand. Bei weiterer Sättigung war kein Leuchten mehr zu sehen. — Bei Ggw. von Amylen ($\frac{v}{V} = \frac{1}{10}$) kein Leuchten; bei 90° plötzliche Entflammung. E. Scharff.

2. *Weitere Reaktionen.* — Läßt man 2 T. S auf 1 T. P_4S_3 in CS_2 gel. im direkten Lichte einwirken, so entsteht P_3S_6. Erhitzt man unter Druck in geschlossenen Röhren eine Mischung von S und P_4S_3 in CS_2, so erhält man je nach dem Verhältnisse der beiden Stoffe P_3S_6 oder P_2S_5. Genügt die Menge des S nicht, um P_3S_6 zu bilden, so findet man in der Röhre nicht nur die Nadeln von P_3S_6, sondern auch Kristallkörner von P_8S_{11}. E. Dervin (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 433; *Ber.* **17**, Ref. 275; *J. B.* **1884**, 363). — Gibt man zu einer Lsg. von S und P_4S_3 in CS_2 einige Kristalle von J, so scheidet sich nach und nach P_4S_5 ab. R. Boulouch (*Compt. rend.* **138**, 363; *C.-B.* **1904** I, 783). — Chlorwasser zersetzt es langsam, aber vollständig, Lemoine; feuchtes Cl bildet H_3PO_4 und H_2SO_4. F. Isambert (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1499). — Läßt man etwas P_4S_3 auf eine Stange P fallen, so tritt, von der Berührungsstelle ausgehend, Schmelzung ein; 1 g P_4S_3 vermag auf diese Weise 5 bis 7 g P zum Schmelzen zu bringen. F. Isambert (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1629). Destilliert man die Mischung von P und P_4S_3, so geht der P mit etwas P_4S_3 über und reines P_4S_3 bleibt zurück. F. Isambert (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1771). — Kaltes W. wirkt fast gar nicht ein; sd. W. bildet langsam H_2S und H_3PO_4. Lemoine. — Beim Kochen mit W. zeigte das zweimal gereinigte Handelsprodukt ein, wenn auch nur schwaches Leuchten, das sofort verschwand, als das Sieden aufhörte. Durch Dest. im Wasserdampf-

strome wird P_4S_3 mitgerissen, dem O enthaltende Zersetzungsprodukte beigemengt sind. Ein Leuchten bei dieser (MITSCHERLICH'schen) Probe ist also allein nicht ausschlaggebend für die eventuelle Anwesenheit von freiem P in dem Handelsprodukte. J. MAI u. SCHAFFER. — H_2SO_4 und HCl wirken in der Kälte kaum ein. Kalte HNO_3 löst, meist unter Abscheidung von etwas S; Königswasser löst vollständig. LEMOINE. — HNO_3 und Königswasser greifen das Prod. auch beim Erwärmen regelmäßig, nicht stürmisch an. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**. (1883) 1499). — Kalte wss. KOH löst unter Erwärmung und Entw. von PH_3 und H und B. von K_2S und K_2HPO_3. LEMOINE. — Gibt mit fl. NH_3 eine methylorangefarbene Lsg., die langsam dunkelrot wird und schließlich zu einer braungefärbten Gallerte gesteht. Nach Öffnen des Rohres entweicht PH_3 mit dem überschüssigen NH_3 und es hinterbleibt eine elastische, gummiartige Masse, welche nicht einheitlich ist, aber Thiophosphat enthält. A. STOCK. — Bildet mit $Pb(OH)_2$ bei 200° unter Gasentwicklung PbS. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 407; *J. B.* **1864**, 132). — Beim Erhitzen mit P_2S_3 oder P_2S_5 bei Ggw. von CS_2 auf 180° bilden sich P_3S_6 und P_8S_{11}. E. DERVIN.

KOH und NaOH wirken sehr leicht und unter Wärmeentwicklung ein; trotz Abkühlung und Verd. entwickelt sich H mit PH_3 gemischt, und es scheidet sich selbst eine kleine Menge P aus. In der erhaltenen Lsg. sind die charakteristischen Eigenschaften der Sulfide vollständig verwischt; so erhält man z. B. mit $Pb(CH_3COO)_2$ einen orangefarbenen Nd., der erst nach einiger Zeit die schwarze Farbe von PbS annimmt. Beim Verdampfen der Lsg. im Vakuum erhält man nadelförmige Kristalle von $2Na_2S.P_2O_3.6H_2O$ (oder $2Na_2O.P_2OS_2.6H_2O$). Vgl. Bd. II, 1, 411. 412. — Die Wirkung von NaSH ist eine ganz analoge. Es entwickelt sich H_2S und PH_3 und es scheidet sich etwas P aus. Die mittels eines Überschusses von P_4S_3 dargestellte Lsg. liefert beim Verdunsten unter Entw. von H_2S Kristalle von $2Na_2S.P_2O_3.2H_2S.4H_2O$ oder $2Na_2O.P_2OS_2,2H_2S,4H_2O$. — NH_4SH wirkt ebenso. J. LEMOINE (*Compt. rend.* **93**, 489; *J. B.* **1881**, 194). — Läßt man bei 0° auf P_2S_3 überschüssige NaOH einwirken, so wird H_2S in dem Maße, als er sich bildet, absorbiert. Wirft man z. B. 50 g P_2S_3 in kleinen Anteilen in 933 ccm einer auf 0° abgekühlten NaOH (1 : 6), filtriert nach 23 Tagen und dampft im Vakuum über H_2SO_4 ab, so erhält man nach 5 Monaten zunächst $Na_2S.5H_2O$; die Mutterlauge gibt nach einem Monat einen Nd., der nach dreimonatlichem Trocknen der Formel $2Na_2S,P_2O_3,5H_2O$ (bzw. $2Na_2O.P_2OS_2.5H_2O$) entspricht und mit $Pb(CH_3COO)_2$ einen orangegelbgefärbten Nd. liefert. Nach weiteren vier Monaten gibt die neue Mutterlauge eine dritte Ausscheidung, welche mit k. W. gewaschen, nach dem Trocknen die Zus. $3Na_2O.P_2O_3.2H_2S.2H_2O$ (bzw. $3Na_2O,P_2OS_2,4H_2O$) besitzt und mit $Pb(CH_3COO)_2$ einen nur schwach gelb gefärbten Nd. liefert. Außerdem wird ein Prod. erhalten, dessen Zus. sich der Formel $3Na_2O.P_2O_3,3H_2S,3H_2O$ nähert. Die letzte Mutterlauge gibt schließlich eine feste Masse, in der sich der Überschuß der NaOH mit einer gewissen Menge von geschwefelten Verbb. vorfindet. Ähnlich wirkt Ammoniumsulfid. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **98**, 45; *J. B.* **1884**, 362).

Die *Sulfoxyphosphite* fällen die Mehrzahl der Metallsalze; mit $Pb(CH_3.COO)_2$ entsteht ein entsprechendes Bleisalz, welches je nach den Umständen 2 oder 3 At. Pb enthält und eine gelbe bis rote Farbe besitzt, sich aber bald in PbS und H_3PO_3 zersetzt. — Die festen Salze entwickeln mit HCl zusammengebracht H_2S. Auf 200° bis 240° erhitzt, verlieren sie H_2S, halten aber auch nach langem Erhitzen einen Teil ihres S hartnäckig zurück; in wss. Lsg. ist diese Zers. unter Verlust von H_2S vollständig, indem sich ein Phosphit bildet. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **93**, 489; *J. B.* **1881**, 194).

f) *Nachweis von freiem P neben P_4S_3.* — Vgl. besonders J. MAI u. F. SCHAFFER; E. G. CLAYTON; L. VIGNON (*Compt. rend.* **140**, 1449; *C.-B.* **1905** II, 166; *Bull. soc. chim.* [3] **33**. 805; *C.-B.* **1905** II, 651); L. ARONSTEIN (*Chemisch Weekblad* **3**, 283 u. 493; *C.-B.* **1906** Ib, 1906; IIa, 977); C. VAN EIJK (*Chemisch Weekblad* **3**. 367 u. 623; *C.-B.* **1906** IIa. 359; IIb. 1583).

	Berechnet von LEMOINE			LEMOINE (I)			(II)
4P	56.4	55.6	56.0		55.8		56.4
3S	43.6	43.4	43.6	43.7	43.3	44.1	42.9
P_4S_3	100.0	99.0	99.6		99.1		99.3

G. RAMME Gefunden (1)	(2)	H. SCHULZE Gefunden		A. HELFF Gefunden		(2)	H. REBS Gefunden
56.1	56.6	55.88	56.4	56.4	56.5	56.7	55.7
43.8	43.5	44.07	43.4	43.7	43.3	43.5	43.9
99.9	100.1	99.95	99.8	100.1	99.8	100.2	99.6

	J. MAI (1)	(2)
56.3	56.1	53
43.6	44.0	46.8
99.9	100.1	99.8

Durch fraktionierte Lsg., Kristallisation und Sublimation erhält man das P_4S_3 stets von gleicher Zus.; es ist also eine bestimmte Verb., kein Gemenge anderer Sulfide des P. Wahrscheinlich enthält es den P in der roten Modifikation. LEMOINE. — Konnte von G. RAMME (*Ber.* **12**, 941; *J. B.* **1879**, 226) zuerst nicht erhalten werden. — (I) G. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 407); (II) G. LEMOINE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1632).

E. P_4S_5. — Gibt man zu einer Lsg. von S und P_4S_3 in CS_2 einige Kristalle von Jod, so scheiden sich im Laufe von einem bis zwei Tagen, vor allem bei starker Belichtung, Kristalle von P_4S_5 ab. Die besten Ausbeuten werden bei Anwendung einer Lsg. von 22 g P_4S_3 und 5 oder 7 g S in 200 ccm CS_2 erzielt. — Hält sehr hartnäckig CS_2 zurück und schmilzt bei 180° bis 210°. Obgleich die Zus. des Prod. unabhängig von der Konz. der Lsg. zu sein scheint, gehört es wahrscheinlich zur Kategorie der gemischten Kristalle. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **138**, 363; *C.-B.* **1904** I, 783).

		R. BOULOUCH a)	b)
P	56.33	56.83	56.53
S	43.66	42.83	42.96
P_4S_5	99.99	99.66	99.49

a) mit überschüssigem S, b) mit überschüssigem P_4S_3 dargestellt. R. BOULOUCH.

F. P_8S_{11}. — Bildet sich neben P_3S_6 beim Erhitzen von P_4S_3 mit einer zur ausschließlichen B. von P_3S_6 ungenügenden Menge von S in CS_2 unter Druck auf 180° und wird von P_3S_6 mechanisch getrennt. — Entsteht auch beim Erhitzen von P_4S_3 mit P_2S_3 oder P_2S_5 bei Ggw. von CS_2 auf 180°. — Kleine Kristallkörner. Ist wahrscheinlich ein Gemenge von P_4S_3 und P_3S_6, da es sich beim Erhitzen mit CS_2 unter Druck auf 200° in P_3S_6 und P_4S_3 spaltet. Enthält jedoch der CS_2 eine ziemliche Menge von P_4S_3 gel., so findet diese Zers. nicht statt, sondern P_8S_{11} kristallisiert beim Abkühlen unverändert wieder aus. E. DERVIN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 434; *Ber.* **17**, Ref. 275; *J. B.* **1884**, 364). — Gehört wahrscheinlich, wie P_4S_5 zur Kategorie der gemischten Kristalle. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **138**, 363; *C.-B.* **1904** I, 783). — Ist nicht identisch mit P_4S_5. E. DERVIN (*Compt. rend.* **138**, 365; *C.-B.* **1904** I, 784).

		E. DERVIN
P	41.33	41.33
S	58.67	58.25
P_8S_{11}	100.00	99.58

G. P_2S_3 bzw. P_4S_6. *Phosphortrisulfid. Dreifachschwefelphosphor.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man schmilzt 2 At. roten P mit 3 At. S in einer Atm. von CO_2 zusammen. Die Vereinigung erfolgt ohne Explosion, aber mit so starker Wärmeentwicklung, daß ein Teil der Masse mit Heftigkeit sublimiert. KEKULÉ (*Ann.* **90**, 399; *J. B.* **1854**, 435). G. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 407; *J. B.* **1864**, 132; *Compt. rend.* **98**, 45; *J. B.* **1884**, 362). F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **102**, 1386; *Ber.* **19**, Ref. 480; *J. B.* **1886**, 361). — Man verfährt am besten so, daß man in einen langhalsigen, mit CO_2 gefüllten Kolben einen kleinen Teil des innigen Gemenges von 3 T. S und 2 T. roten P hineinbringt, dann erhitzt, bis Vereinigung stattgefunden hat, und nun, ohne weiter zu erwärmen, das Gemenge in kleinen Anteilen in den Kolben einträgt. Bei der Vereinigung eines jeden Anteils entsteht immer so viel Wärme, daß diese hinreicht, bei dem folgenden Anteil Vereinigung zu veranlassen, so daß auf diese Weise bei einmal eingeleitetem Prozesse die Gesamtmenge des P und S ohne weitere Wärmezufuhr in P_2S_3 übergeführt wird. Es ist sehr schwer, auf diese Weise ein Prod. zu erhalten, das nicht entweder Spuren von P_4S_3 (daran erkenntlich, daß beim Lösen des destillierten P_2S_3 in NH_3 ein gelbrotgefärbter, unl. Rückstand bleibt) oder solche von P_2S_5 enthält. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 22; *Ber.* 5, 8; *J. B.* **1872**, 201). — Die Schmelze zeigt noch lange Zeit nach dem Erkalten eine klebrige Konsistenz und macht nicht den Eindruck einer homogenen Substanz. J. MAI. — So wird niemals reines P_2S_3, sondern ein Prod. erhalten, aus welchem sich P_4S_3 und P_4S_7 isolieren lassen. A. HELFF. — Schmilzt man zur Darst. von P_2S_3 37 g Schwefelblumen und 24 g roten P innig gemengt im CO_2-Strome zusammen, so erfolgt die Vereinigung, nachdem die Mischung zu schmelzen angefangen hatte, plötzlich explosionsartig. Das erhaltene Prod. ist in CS_2 außerordentlich swl. Das erste im Kolben sich kristallinisch Ausscheidende bestand aus schmutziggelbgefärbten, zu Drusen vereinigten Prismen, die 41.8% P und 58.1% S (ber. für P_2S_3: 39.2% P und 60.8% S) enthielten. Der CS_2 enthielt noch ein Prod., das beim Abdestillieren als schwefelgelb gefärbte Masse zurückblieb und 53.0% S enthielt. Weitere Extraktionen mit CS_2 lieferten immer glänzende, prismatische Kristalle, welche enthielten: a) zweite Auslaugung: 36.5% P und 63.1% S; dritte Auslaugung: 64.6% S; b) zweite Auslaugung: 63.5% S; dritte Auslaugung: 34.9% P und 64.4% S; vierte Auslaugung: 64.7% S. Es scheint also, daß die Kristalle der Hauptsache nach aus P_3S_6 bestanden, und daß die ersten, an P reicheren Kristallisationen vielleicht eine Verb. PS mitenthalten. Wird indessen P und S im Verhältnisse von PS im CO_2-Strome zusammengeschmolzen und dieses Prod. mit CS_2 extrahiert, so lassen sich Extrakte von der Zus. P_2S_3 (gef. 58.2 und 59.8% S) erhalten, so daß es scheint, als ob auf diese letzte Weise P_2S_3 darstellbar sei. H. REBS. — Eine Entzündung der Masse wird vermieden, wenn man zuerst nur einen kleinen Teil des Gemisches aus 62 T. roten P und 96 T. Schwefelblumen in einem hessischen Tiegel mittels eines Bunsenbrenners zur Rk. bringt, die meistenteils eintretende Entzündung der M. durch Sand löscht und dann nach dem Entfernen der Flamme den übrigen Teil der Mischung löffelweise in den Tiegel einträgt, welchen man nach jedem Zusatz mit dem Deckel verschließt. Der Eintritt der Rk., welche auf diese Weise ohne äußere Wärmezufuhr vor sich geht, gibt sich nach jedem Zusatz durch schwaches Verpuffen und geringe Rauchentwicklung zu erkennen. SPRINGER (*Pharm. Ztg.* **45**, 164; *C.-B.* **1900** I, 712). — 2. Man erhitzt in einer von O freien Atm. ein Gemenge von 1 Mol. rotem P_2S mit 2 At. S. Im Augenblicke der Vereinigung entsteht eine so große Hitze, daß ein Teil der Masse mit Heftigkeit verflüchtigt wird. Darauf fließt die Masse gleichförmig und sublimiert zunächt als eine durchsichtige, kristallinische Substanz von schwach citronengelber Farbe. Wird die Operation unterbrochen, bevor alles verflüchtigt ist, so behält der unsublimierte Teil in der Wärme eine rötliche Farbe, bekommt aber beim Erkalten die Farbe des Sublimats; das Gas ist nur schwach gefärbt. BERZELIUS. — 3. 1 Mol. MnS,P_2S, vgl. Bd. III, 2, S. 332, wird mit 2 At. S innig gemengt und das Gemenge in einer kleinen Retorte in einer von O freien Atm. erhitzt, bis nur noch MnS zurückbleibt. Man erhält ein Sublimat von P_2S_3. Wenn man ein Hyposulfophosphat, vgl. S. 250, anwendet, welches seine Sulfosäure weniger leicht abgiebt, z. B. dasjenige des Silbers, so sublimiert nur die Hälfte des P_2S_3 und der übrige Teil bleibt als Hyposulfophosphit, vgl. S. 250, gebunden zurück. BERZELIUS. — 4. Bildet sich möglicherweise neben P_4S_3 bei andauerndem Erhitzen von sogenanntem P_4S im CO_2-Strome auf 150°, bis keine Dämpfe von P mehr entweichen. H. SCHULZE. — 5. Man erhitzt roten P (62 g) mit gepulvertem S (96 g) in einer Steingutretorte auf dem Sandbade in einer Atm. von CO_2, zieht die Masse mit CS_2 aus und trocknet sie bei 200°.

im CO_2-Strome. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **98**, 45; *J. B.* **1884**, 362). — 6. Man zersetzt PCl_3 durch H_2S. Die Zers. findet nach: $2PCl_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 6HCl$ unter Wärmeentwicklung statt. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **42**, 33; *Schw.* **57**, 366; *Pogg.* **17**, (1829) 161). — 7. Bei der Einw. von H_2S auf PBr_3 nach: $2P_2Br_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 6HBr$. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [3] **35**, 345; *J. B.* **1849**, 243; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40). — 8. Beim Erhitzen von $P_4S_3J_2$ im Vakuum auf 300⁰. — 9. Neben HJ und H_3PO_4 bei der Zers. von $P_2S_2J_2$ durch H_2O. — 10. Neben PJ_3 bei der Selbstzersetzung von P_2SJ_4 nach: $3P_2SJ_4 = P_2S_3 + 4PJ_3$. — 11. Bei der Einw. von trocknem H_2S-Gas auf PJ_3 bei langsam bis auf 150⁰ gesteigerter Temp. nach: $2PJ_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 6HJ$. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1301; *C.-B.* **1893** I, 249; *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 221; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 831). — 12. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von HJ auf $PSCl_3$ in der Wärme. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1200; *Ber.* **29**, Ref. 540; *C.-B.* **1896** II, 147).

Aus einer Lsg. von 2 At. P und 3 At. S in CS_2 scheiden sich nur die niederen Verbindungen des P mit S ab. KEKULÉ. — Beim Zusammengießen der Lsgg. von P und S in CS_2 erfolgt, selbst wenn man die gemischten Lsgg. bis zum Kp. des CS_2 erhitzt, gar keine Einw. Nachdem jedoch von einer Partie dieser Lsg. der CS_2 abdestilliert war und die Masse dann im Sandbade weiter erhitzt wurde, erfolgte eine furchtbar heftige Explosion. Es kann daher nicht genug Vorsicht bei der Darst. von P_2S_3 aus gewöhnlichem P und S angewandt werden. A. MICHAELIS. — Eine Lsg. von selbst überschüssigem P und S in CS_2 scheidet am Sonnenlichte nach gewisser Zeit ein gelblich gefärbtes Pulver aus, welches sich nach Jahresfrist nicht in P_2S_3, sondern in P_2S_5 verwandelt. F. ISAMBERT.

b) *Reinigung.* — Läßt sich im Vakuum leicht rektifizieren. F. KRAFFT u. B. NEUMANN (*Ber.* **34**, 567; *C.-B.* **1901** I, 827).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Graugelbe, kristallinische Masse mit freien Kristallen in den Drusenräumen. KEKULÉ. Fast weiß. LEMOINE. Amorph, blaßgelb. BERZELIUS. Gelb. SERULLAS. Weißes Sublimat. H. SCHULZE. Blaßgelb gefärbter, spröder Körper. A. MICHAELIS. Zarte, dünne Nadeln, ähnlich Schwefelkristallen. F. ISAMBERT. Gelblichweiß gefärbte, glänzende Kristalle. L. OUVRARD. — Kann aus CS_2 kristallisiert erhalten werden. KEKULÉ. — F.: 290⁰, LEMOINE; Sdp. gegen 490⁰, DD.: 10.2 bei höherer, 12,0 bei niederer Temp. (ber. für P_4S_6: 10.9). F. ISAMBERT. — Ll. in k. wss. Lsgg. der Alkalikarbonate unter Abscheidung von Schwefel. — Ll. in kaustischen Alkalien und NH_3. Die Lsgg. sind blaßgelb gefärbt und geben mit Säuren einen leichten, flockigen, fast weißen Nd., der sich langsam zu Boden setzt und, wenn er sich gesammelt hat, eine blaßgelbe Farbe besitzt; er kann gewaschen und getrocknet werden. In diesem Zustande wird P_2S_3 weniger leicht an der Luft zersetzt als in geschmolzenem oder sublimiertem Zustande. BERZELIUS.

d) *Chemisches Verhalten.* — Raucht und leuchtet nicht im Dunkeln. BERZELIUS. — Zersetzt sich leicht an der feuchten Luft, BERZELIUS, LEMOINE, unter B. von etwas H_3PO_4 und Abscheidung von Schwefel. — Bleibt nach dem Schmelzen lange weich und durchsichtig, wie zäher S; wird beim Erstarren undurchsichtig. — Sublimiert unter dem Kp. des Schwefels. BERZELIUS. Wird beim Erhitzen orangegelb, schmilzt dann und verdampft unter B. eines weißen Sublimates. H. SCHULZE. — Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit weißlichgelber Flamme und dickem Rauche. BERZELIUS. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit gelber Flamme. L. OUVRARD. — Bei der Dest. des Rohprodukts im Vakuum geht ohne bedeutenden Vorlauf fast alles bei 11 mm Druck zwischen 285⁰ und 335⁰ über; das Destillat besteht der Hauptsache nach aus einer schwach gelb gefärbten, halbfesten Masse, welche auch nach längerer Zeit und unter Abkühlung eine harzige Beschaffenheit zeigt. Nur der zuletzt übergegangene Teil erstarrt schon in der Röhre. Die harzige Masse läßt sich durch Behandeln mit CS_2 in P_4S_7 und vielleicht in ein Gemisch von P_4S_5 und P_4S_6 oder P_4S_7 zerlegen. Gef. 41.6, 40.3, 36.6, 41.5, 42.7,

42.1 und 42 % P, sowie 58.0, 59.8, 63.2, 58.0, 57.5, 58.2 und 58.1 % S; ber. für P_4S_6: 39.2 % P und 60.7 % S, für P_4S_5: 43.6 % P und 56.3 % Schwefel. J. MAI. — Verbindet sich mit Br zu $P_2S_3Br_4$, MICHAELIS, reagiert mit J bei Ggw. von CS_2 unter B. von $P_2S_2J_2$. L. OUVRARD, setzt sich mit As bei 240° bis 300° völlig glatt in As_2S_3 und P, bei neunstündigem Erhitzen auf 325° mit Sb in Sb_2S_3 und P um. F. KRAFFT u. B. NEUMANN. — Zersetzt sich mit W. zu H_2S und H_3PO_3. KEKULÉ. LEMOINE. — Reagiert mit wss. Lsgg. von HOCl unter Entw. von viel Cl, H_2SO_4, H_3PO_4 und HCl. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152). — Absorbiert NH_3-Gas sehr langsam, so daß die Absorption erst nach einem halben Jahr beendigt ist, und bildet eine gelbliche, feste Verb., welche hepatisch schmeckt, beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, erweicht, H_2S und $(NH_4)_2S$, hierauf ein Sublimat von Schwefelphosphor entwickelt und Phosphorstickstoff als poröse Masse zurückläßt. Die Verb. enthält 17.5 % NH_3, 32.6 % P, 49.9 % S; der Formel $P_2S_3,2NH_3$ entsprechend (ber. 17.63 % NH_3, 32.58 % P, 49.79 % S); sie wird an der Luft feucht, entwickelt Geruch nach H_2S und NH_3, und liefert mit W. $(NH_4)_2HPO_3$ und eine Verb. von Schwefelphosphor mit $(NH_4)_2S$. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **70**, (1839) 265; *Berzelius Jahresber.* **20** II, 137). — Reagiert mit P_2J_4 nach: $P_2S_3 + P_2J_4 = P_4S_3J_2 + 2J$, mit PJ_3 nach: $2P_2S_3 + 2PJ_3 = 3P_2S_2J_2$ und mit einem Überschusse von PJ_3 nach: $P_2S_3 + 4PJ_3 = 3P_2SJ_4$. L. OUVRARD. Läßt man bei 0° auf überschüssiges P_2S_3 selbst sehr verdünnte NaOH einwirken und verdampft man das Filtrat im Vakuum, so erhält man nur Natriumphosphit; wendet man dagegen die NaOH im Überschusse an, so wird der H_2S in dem Maße absorbiert, in welchem er sich bildet, und kann daher auf die H_3PO_3 einwirken, wodurch die B. von Sulfoxyphosphiten ermöglicht wird. Ebenso verhält sich Ammoniumsulfid. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **98**, 45; *J. B.* **1884**, 362). — Verbindet sich mit Metallsulfiden, und zwar sättigt 1 Mol. P_2S_3 2 Mol. Metallsulfid. BERZELIUS. — Beim Erhitzen von Metallsulfiden mit überschüssigem P_2S_3 auf 400° entstehen teils Sulfoorthophosphate, teils Sulfohypophosphate. L. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 388; *C.-B.* **1899** II, 332). — Bildet beim Erhitzen mit P_4S_3 bei Ggw. von CS_2 auf 180° P_3S_5 und P_8S_{11}. E. DERVIN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 435; *Ber.* **17**, Ref. 275; *J. B.* **1884**, 363). — Bildet mit CH_3COOH Thioessigsäure. KEKULÉ (*Ann.* **90**, 309; *J. B.* **1854**, 435). — Bei der Einw. von P_2S_3 auf Natriumsuccinat entsteht Thiophen in 50 % der theoretischen Ausbeute. FRIEDBURG (*J. Am. Chem. Soc.* **12**, 83; *C.-B.* **1890** II, 8). — Beim Erhitzen mit CS_2 unter Druck erhält man neben P_4S_3 immer P_3S_6. E. DERVIN. — Einw. auf Menthon: N. SPERANSKI (*J. russ. phys. Ges.* **38**, 1346; *C.-B.* **1907** I, 1746).

Läßt sich durch Erhitzen der entsprechenden Mengen von P und S in CS_2 nicht erhalten. G. RAMME (*Ber.* **12**, 940; *J. B.* **1879**, 226). — Kann nicht in reinem Zustande gewonnen werden und ist sicher keine chemische Verb. A. HELFF. — Das Verhalten von P_4S_3 gegen CS_2 machen seine Existenz etwas zweifelhaft; es muß dahingestellt bleiben, ob CS_2 die Zers. erst hervorruft oder ob P_2S_3 überhaupt nur ein Gemenge ist. E. DERVIN. — Einheitliche Phosphorsulfide von einer zwischen P_4S_3 und P_3S_5 liegenden Zus. existieren nicht; P_2S_3 ist also nicht als chemische Verb. aufzufassen. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **143**, 41; *C.-B.* **1906** IIa, 587).

	Berechnet von H. SCHULZE	BERZELIUS	H. SCHULZE	L. OUVRARD	
2P	60.76	60.606	57.03	60.51	60.38
3S	39.24	39.394	41.88	39.06	39.21
P_2S_3	100.00	100.000	98.91	99.57	99.59

II. P_3S_5. — Bildet sich in kleinen Kristallen bei der Einw. von S auf überschüssigen, in CS_2 gelöstem P bei Ggw. von Jod. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **138**, 364; *C.-B.* **1904** I, 783). —

Muß nicht notwendigerweise eine chemische Verb. sein. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **143**, 41; *C.-B.* **1906** IIa, 587).

J. P_4S_7. — Bildet sich bei der Dest. von P_2S_3, J. MAI, bei dem Versuche, P_2S_3 darzustellen, neben P_4S_3 als obere Schicht (s. S. 260). A. HELFF. — 1. Man erwärmt die bei der Dest. von rohem P_2S_3 im Vakuum unter 11 mm Druck bei 290° bis 300° übergehende Masse in einer mit CO_2 gefüllten, geschlossenen Röhre auf 150° bis 160°, wobei sich nach dem Erkalten P_4S_7 auf nicht kristallisierter Unterlage abgeschieden vorfindet. Man trennt die Kristalle von der Unterlage, preßt sie zwischen Filtrierpapier und befreit sie schließlich im Vakuum von noch anhängendem CS_2. — 2. Man behandelt die bei der Dest. von P_2S_3 im Vakuum zwischen 285° und 300° übergehende Fraktion nach 1). — 3. Man bringt die unter 2) angeführte Fraktion in ein Röhrchen, welches an dem einen Ende zu einer nicht kapillaren Spitze ausgezogen ist, verstopft beide Enden mit Asbestwolle lose und erwärmt das Ganze in einer mit CO_2 gefüllten Röhre mit CS_2 auf 150° bis 160°. Durch Diffusion entsteht nach längerem Erwärmen eine gesättigte Lsg., welche ganz reine Kristalle liefert. Die Röhre wird bei etwa 30° geöffnet, worauf man die Kristalle mit frischem CS_2 noch mehrere Male auswäscht und schließlich im Vakuum trocknet. J. MAI. — 4. Man reinigt den nach S. 260 erhaltenen festeren Körper mit CS_2 und destilliert ihn mehrmals unter vermindertem Druck. Man fängt schließlich das bei 315° bis 335° Übergehende auf. A. HELFF. — Beinahe farblose, durchsichtige Kristalle von prismatischem Habitus und sehr starkem Lichtbrechungsvermögen. J. MAI. — Äußerst harter, gelbgefärbter, kristallinischer Kuchen. A. HELFF. — Nach 1) dargestellt geruchlos; zersetzt sich aber sehr schnell an der Luft unter Abgabe von H_2S. J. MAI. — DD. gef. 11.71 und 11.63, ber. 12.05; daraus Mol.-Gew. gef. 338.2 und 335.9, ber. 348. A. HELFF.

	Berechnet von J. MAI	J. MAI				A. HELFF	
4P	35.6	36.4	36.4	35.7	35.6	35.7	35.4
7S	64.3	63.7	63.5	64.1	64.3	64.2	64.4
P_4S_7	99.9	100.1	99.9	99.8	99.9	99.9	99.8

K. P_3S_6. a) *Bildung*. — 1. Beim Erhitzen der berechneten Mengen von gewöhnlichem P und S mit CS_2 in geschlossenen Röhren auf 210°. SEILER (*Inaugural-Dissertation, Göttingen* **1876**). — Bildet sich immer, wenn P und S in folgenden Atomverhältnissen in CS_2 auf 210° erhitzt werden: 2 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1 oder 6 : 1. G. RAMME (*Ber.* **12**, 940; *J. B.* **1879**, 226). — 2. Bei den Versuchen P_2S_3 durch Erhitzen von rotem P mit S darzustellen. G. RAMME. — 3. Läßt man 2 T. S auf 1 T. P_4S_3 in CS_2 gel. im direkten Lichte einwirken, so erhält man einen weißen, mehr oder weniger gelblichgefärbten, kristallinischen Nd., nach einem oder zwei Monaten Nadeln. — 4. Neben P_8S_{11} oder P_2S_5 beim Erhitzen von Mischungen von S und P_4S_3 in CS_2 unter Druck auf 180°. — 5. Neben P_3S_6 beim Erhitzen von P_8S_{11} mit CS_2 auf 200° unter Druck. — 6. Neben P_8S_{11} beim Erhitzen von P_4S_3 mit P_2S_3 oder P_2S_5 bei Ggw. von CS_2 auf 180°. — 7. Neben P_4S_3 beim Erhitzen von P_2S_3 mit CS_2 unter Druck. E. DERVIN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 433; *Ber.* **17**, Ref. 275; *J. B.* **1884**, 363). — 8. Belichtet man eine Lsg. von P und überschüssigem S bei Ggw. einiger Kristalle von J, so bildet sich im Verlaufe von einem bis zwei Tagen P_3S_6. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **138**, 363; *C.-B.* **1904** I, 783).

b) *Darstellung*. — 1. Man erhitzt 1 At. gewöhnlichen P mit 2 At. S in CS_2 gel. in verschlossenen Röhren auf 210°, SEILER, oder P und S in den

unter a. 1) angegebenen Atomverhältnissen und kristallisiert das Rohprodukt im verschlossenen Röhren sechsmal aus CS_2 um. G. RAMME. — 2. Man belichtet 1 T. P_4S_3 mit 2 T. S in CS_2 gel. mehrere Monate, wäscht die gebildeten Nadeln mit CS_2, trocknet sie im CO_2-Strome und schmilzt sie. Auch der zuerst entstehende kristallinische Nd. hat nach mehreren Kristallisationen die gleiche Zusammensetzung. — Mit Lsgg. von 110 g P_4S_3 und 16 bis 32 g S in 400 ccm CS_2 erhält man ein Gemisch von P_3S_6 und P_8S_{11}; bei weiterem Steigen der Schwefelmenge entsteht nur noch P_3S_6. Das Licht braucht zur Beendigung der Rk., die sich bei 210° in zwei Stunden vollzieht, einen bis zwei Monate. Das durch Einw. von Licht erhaltene Reaktionsprodukt besteht nur zum geringen Teile aus gut ausgebildeten Kristallen von P_3S_6 und P_8S_{11}; der größte Teil ist ein Kristallmagma, das nach folgender Reinigung ebenfalls Kristalle von P_3S_6 liefert: Man wäscht das Magma mit k. CS_2, bringt es in eine lange, mit CS_2 gefüllte Röhre, schmilzt diese zu und erhitzt sie am unteren Ende auf 100°, während sie am oberen Ende mit k. W. gekühlt wird. Nach eintägigem Erhitzen findet sich das gesamte Magma als nadelförmiges P_3S_6 im oberen Teile der Röhre vor. E. DERVIN (*Compt. rend.* **138**, 366; *C.-B.* **1904** I, 784). — 3. Man erhitzt P_2S_3 mit CS_2 unter Druck und trennt die ausgeschiedenen Kristalle von dem im CS_2 gel. bleibenden P_4S_3. E. DERVIN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, (1884) 433). — 4. Man destilliert die durch Zusammenschmelzen von Schwefelblumen und rotem P im Verhältnisse 2 : 1 erhaltene, vorher zur Reinigung im CO_2-Strome destillierte Masse unter vermindertem Drucke. J. MAI. — 5. Man schmilzt drei At. roten P mit sechs At. S zusammen. Die Rk. verläuft ohne besondere Erscheinungen. Das Rohprodukt bildet eine graugelbgefärbte, harte kristallinische Masse. Zur Reinigung destilliert man das Prod. bei 10 bis 12 mm Druck, wobei mit wenig Vorlauf bei 335° bis 345° eine rötlichgefärbte Fl. übergeht, welche in der Vorlage zu einer gelbgefärbten, kristallinischen Masse erstarrt. Da das so erhaltene Prod. noch nicht ganz rein ist (gef. 31.2, bzw. 31.6 % P und 69.0 bzw. 68.3 % S; ber. 32.6 % P und 67.4 % S), wird es noch einmal destilliert. Hierbei geht unter 10 mm Druck zwischen 335° und 338° ohne Vorlauf ein schwach grünlichgelbgefärbter Dampf über, der sich zu einer rötlich gefärbten Fl. kondensiert, die beim Erkalten rein gelb erstarrt. A. HELFF.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Prachtvolle, zwei bis drei cm lange, hellgelbgefärbte, durchsichtige Kristallnadeln. SEILER. RAMME. Schöne durchsichtige, schwach gelbgefärbte Nadeln. E. DERVIN. Sehr leicht zersetzlicher Körper. J. MAI. Rein gelbgefärbte, strahligkristallinische Masse. A. HELFF. Hellgelbgefärbte Nadeln. R. BOULOUCH. Wird P_3S_6 auch verschlossen im Exsikkator aufbewahrt, so zeigt sich doch nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von S in der zum Trocknen bestimmten H_2SO_4, während zugleich Geruch nach SO_2 auftritt. Die Ausscheidung von S auf der H_2SO_4 ist durch die Einw. des entweichenden H_2S auf konz. H_2SO_4 zu erklären. J. MAI. — F.: 248° bis 249°, SEILER; nach sechsmaligem Umkristallisieren 296° bis 298°, G. RAMME; 296° (aus CS_2 umkristallisiert), E. DERVIN; 296° bis 298°. A. HELFF. — Aus der DD. folgt die Formel P_3S_6. G. RAMME (*Ber.* **12**, 1350; *J. B.* **1879**, 227). — Gef. 9.63 u. 9.68; ber. 9.87: daraus Mol.-Gew. Gef. 278.1 u. 279.6; ber. 285. A. HELFF.

d) *Chemisches Verhalten.* — Bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen mit W. in geschlossenen Röhren auf 150° bildet sich H_2S, H_3PO_3 und H_3PO_4, während zugleich ein orangegelbgefärbter, in CS_2 ganz unl., bei 310° noch nicht schmelzender Rückstand entsteht. — Verwandelt sich beim Erhitzen mit gewöhnlichem P in P_4S_3. G. RAMME. — P_3S_6 löst sich in fl. NH_3 zunächst mit brauner Farbe auf. Die Lsg. scheidet nach einiger Zeit Kristalle von Triammoniumimidotrithiophosphat aus. Nach dem Verdampfen des NH_3, mit welchem größere Mengen von nicht selbstentzündlichem PH_3 entweichen, bleibt ein weicher, braungefärbter Rückstand von komplizierter Zus. zurück. A. STOCK (*Ber.* **39**, (1906) 2008). — Destilliert man die durch Zusammenschmelzen von Schwefelblumen und rotem P in dem Verhältnis $P_3 : S_6$ erhaltene, aus einer Retorte vorher im CO_2-Strome destillierte M. bei gewöhnlichem Drucke,

so erhält man drei Fraktionen, deren erste wahrscheinlich die Zus. P_4S_3 hat, während die beiden anderen eine Mischung aus gleichen Teilen P_2S_5 und P_3S_6 zu enthalten scheinen. Gef. 29.5% P und 70.1% S; ber. für P_3S_6 : 32.6% P und 67.3% S, für P_2S_5 : 27.9% P und 72.0% S. — Gef. Mol.-Gew.: 332.6 und 334; ber. für P_2S_5 : 222, für P_3S_6 : 285. Unter 10 bis 11 mm Druck destilliert das Prod. ohne bedeutenden Vorlauf in Form schwach grünlichgefärbter Dämpfe zwischen 335° und 340° über und das Destillat hat die Zus. P_3S_6. J. MAI.

	Berechnet von G. RAMME	G. RAMME	E. DERVIN (2)	(3)		J. MAI (I)		(II)	A. HELFF	
P_3	32.6	32.7	33.15	32.6	32.8		33.3	33.3	32.4	32.5
S_6	67.4	67.2	66.95	67.5	66.7	66.7	66.1	66.0	67.3	67.5
P_3S_6	100.0	99.9	100.00	100.1	99.5		99.4	99.3	99.7	100.0

G. RAMME (*Ber.* **12**, (1879) 940). E. DERVIN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, (1884) 433). (I) frisch dargestellt, (II) nach einer Woche analysiert. J. MAI.

L. P_2S_5 bzw. P_4S_{10}. *Phosphorpentasulfid.* a) *Bildung.* — 1. Beim Zusammenschmelzen von P und S in geeigneten Verhältnissen. KEKULÉ. Durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen der Elemente erhält man immer durch S und niedrigere Phosphorsulfide verunreinigte Prodd.; auch das käufliche P_2S_5 ist infolgedessen nicht einheitlich. A. STOCK u. K. THIEL (*Ber.* **38**, (1905) 2719). — 2. Wenn fl. P_2S in einem HCl-Strome erhitzt wird, destilliert eine blasse Fl. über, welche aus einer Lsg. von P_2S_5 in fl. P_2S besteht und wenig P_2S_5 in kristallinischen Schuppen gibt. BERZELIUS. — 3. Trockenes H_2S-Gas zersetzt Phospham in der Glühhitze unter B. von P_2S_5 und NH_3. PAULI (*Ann.* **101**, 41; *J. B.* **1857**, 100) (s. S. 206). — 4. Neben HCl beim Durchleiten des Dampfes von $PSCl_3$ durch ein glühendes Rohr. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 5). — 5. Eine Lsg. von selbst überschüssigem P und S in CS_2 scheidet am Sonnenlichte nach gewisser Zeit ein gelblichgefärbtes Pulver aus, welches nach Jahresfrist undeutlich kristallisiert und die Zus. von P_2S_5 zeigt. Bemerkenswert ist, daß diese B. von P_2S_5 unter dem Einflusse des Lichts stattfindet, auch wenn ein Überschuß von P anwesend ist. F. ISAMBERT (*Compt. rend.* **102**, 1386; *Ber.* **19**, Ref. 480; *J.-B.* **1886**, 361). — 6. Beim Erhitzen des bei der Einw. von H_2S auf $POCl_3$ entstehenden Rückstandes. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 151; *C.-B.* **1897** I, 453). — 7. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von HJ auf $PSCl_3$ in der Wärme. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1200; *Ber.* **29**, Ref. 540; *C.-B.* **1896** II, 147). — 8. Beim Erhitzen von $P_2S_3O_2$ im Vakuum auf 150°. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 151; *C.-B.* **1897** I, 453). — 9. Bei der Einw. von P_2O_5 auf die Lsg. von $POBr_3$ in fl. H_2S. — 10. Wenn man Ammoniumtrithiophosphat längere Zeit mit CS_2, den man zuvor in der Kälte mit HCl gesättigt hat, auf 80° bis 100° erwärmt, und den CS_2 durch Erhitzen verdampft oder die Lsg. einige Zeit am Rückflußkühler kocht, so kristallisieren beim Erkalten schön ausgebildete, lange, hellgelbgefärbte Nadeln von P_2S_5 aus. — 11. Bei der Selbstzersetzung von $H_4P_2O_2S_5$ nach: $4H_4P_2O_2S_5 = 3P_2S_5 + 2H_3PO_4 + 5H_2S$. — Die Vereinigung von gewöhnlichem P und S zu P_2S_5, welche in CS_2-Lsg. erst bei 210° erfolgt, tritt in verflüssigtem NH_3 bereits bei 100° ein; man erhält nur dabei nicht das P_2S_5 selbst, sondern seine Reaktionsprodukte mit fl. NH_3. Wenn man gewöhnlichen P mit einer Lsg. von S in verflüssigtem NH_3 im Verhältnisse 2P : 5S einige Stunden auf 100° erhitzt, so geht P in Lsg. Es entsteht eine braungefärbte Fl., aus der sich weißes Ammoniumimidotrithiophosphat ausscheidet. A. STOCK (*Ber.* **39**, (1906) 1997).

b) *Darstellung.* — 1. a) Man schmilzt 2 At. roten P und 5 At. S in einer Atm. von CO_2 zusammen. Die Vereinigung erfolgt unter lebhafter Erhitzung, so daß ein Teil der Masse sublimiert, aber ohne Explosion. KEKULÉ. — b) Man schmilzt 40 T. S

und 18.5 T. roten P zusammen, pulvert die Masse, bringt sie in eine mit CO_2 gefüllte Retorte und destilliert ungefähr $^1/_3$ bis die Hälfte ab; der in der Retorte gebliebene Rückstand wird gepulvert und erneut aus einer frischen, ebenfalls mit CO_2 gefüllten Retorte destilliert, wobei reines P_2S_5 übergeht. VICTOR u. CARL MEYER (*Ber.* **12**, 609; *J. B.* **1879**, 49). H. GOLDSCHMIDT (*Ber.* **15**, 303; *J. B.* **1882**, 247). — c) 18.5 T. roter P und 40 T. S werden in der üblichen Weise zusammengeschmolzen: das Rohprodukt bildet eine graugefärbte, kristallinische, harte Masse mit ausgebildeten Kristallen in den Höhlungen und wird unter vermindertem Drucke destilliert. Die erste Hälfte des Destillats wird verworfen und der Rest noch einmal destilliert, wobei sich bei 336° bis 340° unter 10 mm Druck in der Vorlage eine rötlichgefärbte, zu einer kristallinischen, gelbgefärbten Masse erstarrende Fl. ansammelt. A. HELFF. — 2. 1 Mol. festes P_2S wird mit 4 At. S gemischt und das Gemenge in sauerstofffreier Atm. erhitzt, bis beide Stoffe sich vereinigt haben. Die Vereinigung ist mit einer plötzlich eintretenden Wärmeentwicklung verbunden, durch welche ein Teil der Verb. schnell sublimiert. Eine Explosion oder Lichtentwicklung findet dabei nicht statt. BERZELIUS. — 3. 1 Mol. $MnS.P_2S$ wird mit 4 At. S erhitzt. Die Verb. sublimiert bei gelindem Erwärmen in sauerstofffreier Atmosphäre, während MnS zurückbleibt. BERZELIUS. — 4. Man erhitzt gewöhnlichen P und S in CS_2 gelöst in verschlossenen Röhren etwa 8 bis 10 Stunden auf 210° und kristallisiert das Rohprodukt dreimal in verschlossenen Röhren aus CS_2 um. G. RAMME (*Ber.* **12**, 940; *J. B.* **1879**, 226). So erhält man besonders schöne Kristalle. E. DERVIN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 435; *Ber.* **17**, Ref. 275; *J. B.* **1884**, 363). Die Herstellung größerer Quantitäten von P_2S_5 nach dieser Methode ist langwierig, weil man nur kleine Substanzmengen in einer Operation verarbeiten kann: man darf nähmlich die Dimensionen des Einschlußrohres nicht über eine gewisse Grenze steigern, da sie sonst dem großen Drucke nicht mehr standhalten und außerordentlich heftige Explosionen veranlassen. Metallrohre lassen sich bei der hohen Temp. und dem hohen Drucke für längere Zeit nicht dichten. Da bei Ggw. einer kleinen Menge J die B. von P_2S_5 bereits bei 120°, also einer Temp., bei welcher auch die Dichtung metallener Einschlußrohre noch keine Schwierigkeiten bereitet, erfolgt, arbeitet man am besten in folgender Weise: In ein einseitig zugenietetes MANNESMANN-Stahlrohr von 10 mm Wandstärke, 20 mm lichter Weite und 50 cm Länge wird eine filtrierte Lsg. von 20 g gewöhnlichem P, 60 g S und 0.5 g J in 150 ccm CS_2 gegeben und die offene Seite des Rohres mittels eines einschraubbaren Eisenkopfes verschlossen, wobei durch einen flachen Bleiring völlige Abdichtung erzielt wird. Nach zwölfstündigem Erhitzen auf 120° bis 130° ist die B. von P_2S_5 erfolgt: das Rohr wird dann abgekühlt, geöffnet und der über den abgeschiedenen Kristallen stehende CS_2 abgegossen. Er enthält u. a. das zugesetzte J unverändert gel. Der feste Rückstand im Rohre wird nach dem Verdampfen des CS_2, welches leicht durch Evakuieren des Rohrinnern zu erreichen ist, mittels eines passend geformten, langen Zentrumbohrers entfernt. Das durch S, J, Fe usw. verunreinigte Rohprodukt wird mit sd. CS_2 extrahiert, worauf man das so erhaltene, schön kristallisierte P_2S_5 absaugt und durch Erhitzen im trockenen H-Strome auf 150° von CS_2 befreit. Ein Rohr liefert durchschnittlich 60 g Ausbeute. A. STOCK u. v. SCHÖNTHAN (*Ber.* **38**, 2720; *C.-B.* **1905** II, 1408). A. STOCK u. K. THIEL. — Wegen der geringen Löslichkeit des Sulfids in CS_2 bedient man sich eines Kölbchens, in welchem CS_2 durch ein Wasserbad im Sieden erhalten wird; das Rohsulfid befindet sich in einer Extraktionshülse aus Filtrierpapier, die in zwei Löchern des Kühlerrohres aufgehängt ist. Die Extraktion erfolgt so bei der Siedetemperatur des CS_2. Das reine Sulfid scheidet sich in dicken Kristallkrusten im Kolben ab, wird auf Thon abgepreßt und in trockenem H bei 100° vom CS_2 befreit; manchmal muß die Extraktion wiederholt werden, ehe ein richtig schmelzendes Prod. erzielt wird. Die empfindlichste Probe auf die Reinheit des Sulfides ist sein Verhalten

gegen NH_3; ganz reines P_2S_5 gibt mit wasserfreiem NH_3 eine rein gelbgefärbte Lsg., die sich nach einigen Tagen vollständig entfärbt. Sind andere Sulfide des P zugegen, so bleiben die Lsgg. dauernd rötlich oder grünlich. A. STOCK. — 5. Man erhitzt den bei der Einw. von HJ auf $PSCl_3$ in der Wärme erhaltenen Rückstand im Vakuum. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1200; *Ber.* **29**, Ref. 540); *C.-B.* **1896** II, 147). — 6. Man laugt die beim Zusammenschmelzen von 43.3 g Schwefelblumen mit 16.7 g rotem P unter lebhafter Rk. erhaltene Schmelze mit CS_2 aus, aus dem sich das Prod. dann rein ausscheidet. H. REBS. — 7. Man läßt die Lsg. von $POBr_3$ in fl. H_2S längere Zeit mit P_2O_5 in Berührung, dampft die Lsg. ein und isoliert das gebildete P_2S_5 wie üblich. A. STOCK (*Ber.* **39**, (1906) 1999).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Graugelb, KEKULÉ; kristallinisch. BERZELIUS; hellgelbgefärbte, kristallinische, leicht zerreibliche Masse; erstarrt nach dem Destillieren namentlich an den Glaswänden zu sehr schönen Kristallen. VICTOR u. CARL MEYER; schön ausgebildete, zu Büscheln vereinigte, blaßgelbgefärbte, derbe Kristalle. G. RAMME. Undeutliche Kristalle. F. ISAMBERT. Hellgelbe Kristalle. H. REBS. — Hellgelbgefärbte, derbe Kristalle. A. HELFF. — Mit CS_2 extrahiert ähnelt P_2S_5 in seiner Farbe den Schwefelblumen. Existiert in zwei Modifikationen, der gewöhnlichen, höher schmelzenden und in CS_2 wl. und in einer niedriger schmelzenden, in CS_2 ll. Modifikation. Das gewöhnliche, Sulfid, durch wiederholtes Umkristallisieren des Rohsulfids aus h. CS_2 gewonnen, stellt hellgelbgefärbte, an der Luft ziemlich beständige Kristalle dar; das leichter schmelzende und l., durch schnelle Kondensation der Dämpfe des gewöhnlichen Sulfids, Auslaugen mit k. CS_2 und Kristallisation der Lsg. dargestellt, bildet weißliche, an der Luft stark H_2S entwickelnde Kristalle. Sowohl die gewöhnliche, als auch die niedriger schmelzende Modifikation nehmen beim Abkühlen mit fl. Luft helleren Farbenton an, färben sich aber nicht etwa grün. A. STOCK u. K. THIEL. — Wenn sich bei langsamem Kristallisieren einzelne Kristalle bilden, so sind diese durchsichtig und so wenig gelbgefärbt, daß sie, wenn sie dünn sind, farblos erscheinen; die Flächen sind tief gestreift. Nach dem Destillieren wird die Fl. beim Erstarren kristallinisch und läßt sich leicht vom Glase ablösen. Bei schnellem Erkalten kristallisiert sie nicht, sondern bildet eine bald gelbe und durchsichtige, bald undurchsichtige weiße Masse. Nach b, 2) aus dem roten P_2S erhalten, muß P_2S_5 erst sublimiert werden, um beim Erkalten zu kristallisieren. Nach dem Schmelzen und Erhitzen bis zum Sieden hat das Prod. eine dunklere Farbe als der Schwefel. BERZELIUS. — D. der gewöhnlichen Modifikation 2.03, des leichter schmelzenden Sulfids 2.08. A. STOCK u. THIEL. — F.: 274° bis 276°; VICTOR u. CARL MEYER; A. HELFF: 276°, A. STOCK: 275° bis 276° (unkorr.), für mit CS_2 extrahiertes P_2S_5. Das nach Darst. 4) erhaltene P_2S_5 zeigt eigentümliche Unregelmäßigkeiten im F., sobald man die Extraktion mit CS_2 unterläßt; es schmilzt dann häufig schon größtenteils bei 255°, obwohl die Analyse auf P_2S_5 stimmt. Das bei der Dest. von P_2S_5 erhaltene Sublimat gibt an CS_2 ein Prod. ab, welches bis auf einen Rest, der bei 276° verschwindet, daher wohl aus beigemengtem gewöhnlichen P_2S_5 besteht, bei 225° schmilzt. Schmilzt man eine geringe Menge der gewöhnlichen Modifikation in ein ganz dünnwandiges Glasröhrchen ein, erhitzt man es dann bis nahe an seinen Kp. und wirft man es in fl. Luft, so bleibt der F. unverändert bei 275°. Direktes Eingießen des geschmolzenen Sulfids in fl. Luft ist nicht angängig, weil es sofort lebhaft zu brennen beginnt, sobald es mit derselben in Berührung kommt. Erscheinungen beim Schmelzen:

Gewöhnliches Sulfid.	Leichter lösliches Sulfid.
200°: bräunlich	240°: rein gelb
240°: orange	247°: die Kristalle sintern ein wenig
270°: gelbbraun	253°: auch nach längerer Zeit noch nicht geschmolzen
273°: selbst nach längerer Zeit keine Schmelzung	

Gewöhnliches Sulfid.	Leichter lösliches Sulfid.
275° bis 276°: beginnt zu schmelzen; es bildet sich eine rotbraungefärbte Fl.; nach längerer Temperaturkonstanz bleibt nur noch eine schwache Trübung 279°: klare Schmelze	255°: der größte Teil schmilzt; es bildet sich eine gelbbraungefärbte Fl. mit Kristallen am Boden, welche sich mit steigender Temp. langsam auflösen. 276°: klare Schmelze.

A. STOCK u. K. THIEL.

Kp.: 530°. HITTORF (*Pogg.* **126**, 196; *J. B.* **1865**, 130). — Kp. $_{728.5 \text{ bis } 734}$: 518° (Mittel). H. GOLDSCHMIDT; 520°. F. ISAMBERT. — Der Kp. liegt höher als der des S, die Farbe des Gases ist weniger tief als die des S-Gases. BERZELIUS. — DD. Gef. 7.63 und 7.67; ber. 7.67. VICTOR u. CARL MEYER. — Gef. 8.0 bei einer dem Erweichungspunkte des Glases nahekommenden Temp. F. ISAMBERT. — Gef. 7.54 und 7.57; ber. 7.69. A. HELFF. — P_2S_5 erleidet also beim Verdampfen keine Dissoziation und sein Dampf besteht aus P_2S_5-Molekülen. VICTOR u. CARL MEYER. — Die geringe DD. rührt wahrscheinlich von einer Dissoziation des Dampfes her. TILDEN u. BARNETT (*J. Chem. Soc.* **69**, 154; *Ber.* **29**, Ref. 268; *Chem. N.* **73**, 103; *C.-B.* **1896** I, 793). — Mol.-Gew. gef. aus der DD. 222. VICTOR u. CARL MEYER. 217.8 und 218.7; ber. 222. A. HELFF. — Das gewöhnliche Sulfid besitzt der Siedepunktserhöhung nach das Mol.-Gew. P_4S_{10} (Gef. 482, 449 und 491, ber. für P_2S_5 : 222, für P_4S_{10} : 444); das leichter l. Sulfid enthält einen Körper, dessen Molekulargröße kleiner als P_4S_{10} ist. (Gef. 352, 369 und 356.) A. STOCK u. K. THIEL.

d) *Chemisches Verhalten.* — Zersetzt sich an feuchter Luft fast so leicht wie P_2S_3 und verwandelt sich in H_3PO_4. BERZELIUS. Zersetzt sich mit W. nach: $P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5H_2S$. KEKULÉ. — Verbrennt an der Luft erhitzt mit blasser Phosphorflamme und starkem Rauche. BERZELIUS. — Unter 10 bis 11 mm Druck destilliert P_2S_5 nach einem unbedeutenden Vorlaufe zwischen 332° und 340° in schwach grüngelbgefärbten Dämpfen. J. MAI. — Erhitzt man P_2S_5 von F. 276° in dem Apparat von STOCK u. SIEBERT (*Ber.* **37**, (1904) 4573; *C.-B.* **1905** I, 208), so beginnt es bei etwa 300° langsam an die Außenwandung zu destillieren, die sich zunächst mit einem ganz dünnen, Anlauffarben zeigenden Sublimate überzieht. Bei allmählicher Steigerung der Temp. auf 450° wird der Beschlag dichter, das Farbenspiel verschwindet, und es bildet sich ein intensiv flaschengrüner Überzug. Um die letzten Reste P_2S_5 zu destillieren, wird die Temp. im Innenrohre zuletzt bis auf 500° erhöht. Beim Erwärmen auf etwa 100° schlägt die Farbe des Sublimates plötzlich in ein lichtes Gelb um, und zwar ersichtlich mit Änderung des Vol., da der Beschlag unter leisem Knistern rissig wird und teilweise von den Glaswänden abspringt. Gibt man in das Destillationsgefäß etwas CS_2, so färbt sich das anfangs grüne Sublimat gelb, sobald es mit dem schmelzenden CS_2 (—116°) in Berührung kommt. Ein Rest bleibt auch in der Wärme ungelöst (F.: 276°) und die Lsg. enthält 1 T. feste Substanz (F.: 255° bis 276°) auf 35 T. CS_2. A. STOCK u. K. THIEL.

Löst sich in kaustischen Alkalien und NH_3, ähnlich wie ein zerfließliches Salz sich in W. löst. Die Lsg. hat eine blaßgelbe Farbe; Säuren fällen daraus S und bewirken eine reichliche Entw. von H_2S. Es scheint keine Verb. von Alkalisulfid mit P_2S_5 in Berührung mit W. bestehen zu können. Wss. Lsgg. von K_2CO_3 und Na_2CO_3 lösen P_2S_5 in der Kälte langsam auf, indem zugleich eine große Menge Schwefelflocken abgeschieden werden; beim Erhitzen derartiger Fl. auf 60° zersetzt sich P_2S_5 mit großer Schnelligkeit, indem CO_2 entweicht, ohne daß hierbei S abgeschieden würde; beim Kochen

wird neben CO_2 auch H_2S entwickelt. BERZELIUS. — Nicht ll. in CS_2. H. REBS. — Mit CS_2 extrahiertes P_2S_5 erfordert ungefähr 195 T. CS_2 zur Lsg. Das durch Dest. von gewöhnlichem P_2S_5 erhaltene Sublimat geht beim Schütteln mit erwärmten CS_2 zum bei weitem größten Teile in Lsg. Der Rückstand besteht aus P_2S_5 von F. 276°, während das Gelöste bei 225° schmilzt. 1.492 g der Lsg. in CS_2 hinterließen beim Eindampfen im Vakuum 0.047 g Rückstand, d. h. ein Gew.-T. des gelösten Prod. war in 32 T. CS_2 gelöst worden. A. STOCK u. K. THIEL.

Über das Verhalten gegen NH_3 vgl. bei P_2S_5, $6NH_3$ bzw. P_2S_5, $7NH_3$, ferner bei P_3N_5; über dasjenige gegen NH_4Cl vgl. bei PSN. — Reagiert beim Erhitzen mit $SOCl_2$ im geschlossenen Rohre auf 150° unter B. von S_2Cl_2 und P_2O_5, L. CARIUS (*Ann.* **106**, 331; *J. prakt. Chem.* **74**, 463; *C.-B.* **1858**, 545; *J. B.* **1858**, 89), schon bei 100° und auch bei 150° unter B. von S, SO_2 und $PSCl_3$, und zwar nach: $6SOCl_2 + 2P_2S_5 = 4PSCl_3 + 3SO_2 + 9S$. H. PRINZ (*Ann.* **223**, 368; *J. B.* **1884**, 346). — Bildet beim Erhitzen mit P_4S_3 bei Ggw. von CS_2 auf 180° P_3S_6 und P_8S_{11}. E. DERVIN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 435; *Ber.* **17**, Ref. 275; *J. B.* **1884**, 363). — Setzt sich mit PCl_5 zu $PSCl_3$ um nach: $P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3$. WEBER (*Ber. Berl. Akad.* **1859**, 325; *J. prakt. Chem.* **77**, 65; *C.-B.* **1859**, 417; *J. B.* **1859**, 80). — Liefert beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 150° neben $PSCl_3$ auch P_2O_5. CARIUS. — Beim Erhitzen mit Metallen im geschlossenen Rohre auf Rotglut erhält man Thiosubphosphate. Vgl. S. 271. C. FRIEDEL (*Compt. rend.* **119**, 260; *C.-B.* **1894** II, 513). — Verbindet sich mit Metallsulfiden, und zwar 1 Mol. P_2S_5 mit 2 Mol. Metallsulfid. BERZELIUS; E. GLATZEL. — Beim Erhitzen von Metallsulfiden mit überschüssigem P_2S_5 auf 400° entstehen teils Thioorthophosphate, teils Thiosubphosphate. L. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 388; *C.-B.* **1899** II, 332). — P_2S_5 wirkt auf $Na_2S,9H_2O$ bei Ggw. von W. unter B. von $Na_3PS_4,8H_2O$ ein. E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **44**, 65; *C.-B.* **1905** I, 851). — Bei der Einw. von Alkalien auf P_2S_5 werden Mono-, Di- und Trithiophosphate erhalten. C. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 93; *J. B.* **1885**, 437). — Beim Erhitzen von Metallchloriden werden die betr. normalen Thiophosphate gewonnen. E. GLATZEL (*Ber.* **24**, (1891) 3886; *C.-B.* **1892** I, 147; *Z. anorg. Chem.* **4**, 186; *C.-B.* **1893** II, 349). — $PbFl_2$ oder $BiBr_3$ wirken beim Erhitzen unter B. von $PSFl_3$ ein. T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* **53**, 766; *Ber.* **21**, Ref. 884; *J. B.* **1888**, 527; *J. Chem. Soc.* **55**, 306; *Chem. N.* **59**, 236; *C.-B.* **1889** II, 19; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 7). — Reagiert mit $FeCl_3$ beim Erwärmen nach: $6FeCl_3 + 2P_2S_5 = 3FeCl_2 + 3FeS_2 + 4PSCl_3$. E. GLATZEL (*Ber.* **23**, 37; *C.-B.* **1890** I, 607). — Bildet mit $SbCl_3$ die Verb. $SbPS_4$. E. GLATZEL (*Ber.* **24**, (1891) 3886; *C.-B.* **1892** I, 147). — Bildet mit A. Mercaptan, KEKULÉ (*Ann.* **90**, 309; *J. B.* **1854**, 435); nur wenig Mercaptan und Diäthylthiophosphorsäure und Dithiophosphorsäureester und H_2S, CARIUS (*Ann.* **112**, (1859) 80; *J. prakt. Chem.* **79**, 375; *C.-B.* **1860**, 129; *J. B.* **1859**, 442), mit CH_3COOH Thioessigsäure, KEKULÉ. Einw. auf verschiedene organische Säuren: C. BÖTTINGER (*Ber.* **11**, 1352; *J. B.* **1878**, 672). — CCl_4 reagiert selbst bei höherer Temp. nicht auf P_2S_5. T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* [2] **10**, 452; *J. B.* **1872**, 205). — Bei der Einw. von P_2S_5 auf Acetoxim wird kein Acetonderivat, sondern Ammoniumthiophosphat, $(NH_4)OPS(OH)_2$, erhalten. DODGE (*Ann.* **264**, 178; *Ber.* **24**, Ref. 744; *C.-B.* **1891** II, 655). — Einw. auf Benzophenonoxim, R. CIUSA (*Gazz. chim. ital.* **34** I, 102; *C.-B.* **1904** I, 1011), auf Phenol, F. SCHWARZE (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 222; *J. B.* **1874**, 370), auf Anilin, A. KNOP (*Ber.* **20**, 3352; *J. B.* **1887**, 887), auf Antipyrin, ANDREOCCI (*Atti dei Linc.* **7**, 269; *C.-B.* **1891** I, 1054).

e) *Verwendung.* — Zu DD.-Bestimmungen: C. GRAEBE (*Ber.* **11**, 1646; *J. B.* **1878**, 605); W. KNECHT (*Ann.* **202**, 31; *J. B.* **1880**, 34).

		VICTOR u. CARL MEYER	
2P	27.93	28.20	28.06
5S	72.07	71.87	72.26
P_2S_5	100.00	100.07	100.32

	Berechnet von H. GOLDSCHMIDT	H. GOLDSCHMIDT	A. BESSON (I)
2P	27.93	28.17	
5S	72.07	71.55	69.72
P_2S_5	100.00	99.72	

	Berechnet von A. HELFF	A. HELFF		A. STOCK u. K. THIEL (a)	(a)	(a)	(a)	(b)	A. STOCK (7)
2P	27.9	28.1	28.2	28.39	28.49	28.29	28.33	27.80	28.17
5S	72.0	71.8	71.6	71.57	71.92	71.85	71.66	72.10	71.75
P_2S_5	99.9	99.9	99.8	99.96	100.41	100.14	99.99	99.90	99.92

		BERZELIUS Gefunden	G. RAMME
2P	27.9	28.06	28.0
5S	72.1	71.94	71.8
P_2S_5	100.0	100.00	99.8

(I) A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, (1896) 1200). — (a) Prod. von F. 255°; (b) Prod. von F. 276°. A. STOCK u. K. THIEL.

M. P_2S_{12}. — Beim Auflösen einer geringen Menge S in fl. P_2S in der Wärme erhält man beim Abkühlen P_2S_{12} in regelmäßigen Kristallen. Schmilzt man bei einer Temp., die 100° nicht übersteigt, 1 Mol. P_2S mit 2 oder 4 Mol. S, so erhält man doch immer nur die Kristalle von P_2S_{12}, die sich aus einer Mutterlauge von P_2S ausscheiden. Bei 4 Mol. S erstarrt die ganze Masse beim Erkalten; bringt man sie in eine geneigte Stellung, so tropft P_2S davon ab. Steigt die Temp. beim Zusammenschmelzen über 100°, so explodiert die Masse und es bildet sich P_2S_5. Die Explosion ist am heftigsten, wenn man 4 At. S auf 1 Mol. P_2S nimmt. Bei einer größeren Menge S bleibt der Überschuß als zäher S zurück, der diesen Zustand lange behält.

In gut ausgebildeten Kristallen zu erhalten, wenn man gleiche Atome fl. P_2S und S im geschlossenen Gefäße im Wasserbade zusammenschmilzt und in demselben langsam erkalten läßt. Es scheiden sich wenige große Kristalle aus, die von P_2S durchdrungen sind, welcher die frischen Bruchflächen an der Luft rauchen macht. Man befreit sie davon durch langes Aussetzen der zerkleinerten Kristalle an feuchte Luft, wobei sich der P_2S zu H_3PO_4 und H_2SO_4 oxydiert; man entfernt diese durch Waschen und trocknet über konz. H_2SO_4. — Gelbe, glänzende Kristalle mit vielen Flächen, ähnlich den natürlichen Schwefelkristallen; nach bestimmten Richtungen spaltbar, nahe beim F. des S schmelzend und ohne Zers. destillierbar. Das Destillat kristallisiert nicht, sondern bleibt lange nach dem Erkalten noch weich. — Wenn P_2S_{12} beim Destillieren nicht frei von P_2S ist, so findet beim Erhitzen eine Explosion statt, indem sich P_2S_5 bildet; diese Explosion ist jedoch nur dann stark genug, um das Gefäß zu zertrümmern, wenn die Beimengung von P_2S beträchtlich ist. — Verhält sich gegen kaustische Alkalien wie eine Gemenge von S und P_2S. Es entsteht Alkaliphosphat und -thiosulfat und K_2S_5. — Läßt sich bei gelindem Erwärmen mit noch mehr S zusammenschmelzen. BERZELIUS (*Lehrb.* 5. Aufl. I, 857; *Ann.* **46**, (1843) 129 u. 251).

Nach DUPRÉ (*Ann. Chim. Phys.* **73**, (1840) 440) kristallisiert aus einer Lsg. von S in fl. Schwefelphosphor ein Körper von der Zus. P_2S_6. — Ist nach G. RAMME nur Schwefel.

		BERZELIUS
2P	13.979	14.133
12S	86.021	85.167
P_2S_{12}	100.000	99.300

PHOSPHOR, SCHWEFEL UND WASSERSTOFF.

Hierher würden *Thiosäuren des drei- und fünfwertigen Phosphors* gehören, welche jedoch in freiem Zustande unbekannt sind. Dagegen kennt man Verbb., welche als Salze solcher aufgefaßt werden können, nämlich der *Thiophosphorigensäure*, H_3PS_3, der *Thiounterphosphorsäure*, $H_4P_2S_6$, der *Thioorthophosphorsäure*, H_3PS_4, und der *Thiopyrophosphorsäure*, $H_4P_2S_7$. Sie enthalten hauptsächlich Schwermetalle, lassen sich nicht in die entsprechenden Säuren überführen und werden bei den einzelnen Metallen ausführlicher, hier nur kurz im Zusammenhange behandelt.

A. *Thiophosphite.* — Entstehen beim Erhitzen von Metallen mit rotem Phosphor und Schwefel in den berechneten Verhältnissen in geschlossenen Röhren. — Bekannt sind diejenigen von Cu, Fe, Ag, Ni, Cr, Zn, Hg und Al. — Meist kristallisiert. — $Cu_6(PS_3)_2$ und $Cr_3(PS_3)_2$ sind an trockener Luft ziemlich beständig; $Fe_3(PS_3)_2$ ist auch an feuchter Luft sehr beständig. — $Fe_3(PS_3)_2$ wird von Säuren und Alkalien nicht, $Cr_3(PS_3)_2$ von Säuren schwer, $Zn_3(PS_3)_2$ von Säuren sehr heftig angegriffen; $Hg_3(PS_3)_2$ ist gegen HNO_3 beständig. FERRAND (*Compt. rend.* **122**, 621; *C.-B.* **1896** I, 832; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 388; *C.-B.* **1899** II, 332).

B. *Thiosubphosphate.* — Entstehen 1. durch direkte Einw. von rotem P und S auf Metalle in geschlossenen Röhren. C. FRIEDEL (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 115; *C.-B.* **1894** I, 579). — Das Erhitzen wird bei Rotglut vorgenommen. Man kann auch P_2S_5 mit den entsprechenden Metallen reagieren lassen, doch ist es vorzuziehen, roten P und S in den berechneten Verhältnissen anzuwenden, da man dann die Prodd. ganz rein und kristallisiert erhält, was anderenfalls nicht eintritt. C. FRIEDEL (*Compt. rend.* **119**, 260; *C.-B.* **1894** II, 513). — Man erhitzt die Komponenten im geschlossenen Rohre nach den berechneten Verhältnissen und hüllt, um das Springen des Rohres, das bis zum Weichwerden des Glases erhitzt werden muß, zu vermeiden, das Rohr in eine eiserne Röhre ein und füllt den Zwischenraum sorgfältig mit Sand aus. L. FERRAND (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 115; *C.-B.* **1895** I, 593). — 2. Beim Erhitzen von Metallsulfiden mit überschüssigem P_2S_3 oder P_2S_5 auf 400° entstehen teils Thiosubphosphate, teils Thioorthophosphate. L. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 388; *C.-B.* **1889** II, 332). — Die Reinigung der Prodd. ist nicht immer leicht; $Fe_2P_2S_6$ kann durch Behandlung mit verd. NaOH gereinigt werden, die das Sulfid des P leichter angreift als das Thiosubphosphat, oder auch dadurch, daß man die Substanz auf Rotglut erhitzt, wobei P_2S_5 abdestilliert, während $Fe_2P_2S_6$, vorausgesetzt, daß man unter Luftabschluß arbeitet, dieser Behandlung widersteht. C. FRIEDEL.

Bekannt sind die Thiosubphosphate von Hg, Sn, Fe, Al, Cu, Pb, Ag, Quecksilber, C. FRIEDEL, Zn, Cd, Nickel, L. FERRAND (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 115) und Chrom. L. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 388). — Meist schön kristallisierende, gefärbte Verbb. — $Fe_2P_2S_6$ ist an der Luft unveränderlich, was bei den anderen Thiosubphosphaten nicht immer der Fall ist; das Aluminiumsalz wird z. B. an der Luft matt. — An der Luft erhitzt brennt $Fe_2P_2S_6$ mit Flamme. — Das Aluminiumsalz, $Hg_2P_2S_6$, SnP_2S_6 und $Sn_2P_2S_6$ werden durch W. unter Entw. von H_2S zersetzt; $Pb_2P_2S_6$ wird von W. nicht angegriffen, so daß es durch Kochen mit W. von dem überschüssigen P_2S_5 befreit werden kann. C. FRIEDEL. $Zn_2P_2S_6$ ist in W. unl., zersetzt sich aber zum Teil beim Kochen damit. L. FERRAND (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 115).

C. *Thioorthophosphate.* — 1. Die normalen Thiophosphate werden durch Erhitzen von P_2S_5 mit Metallchloriden oder -sulfiden oder mit beiden zusammen nach: $3MeCl + P_2S_5 = Me_3PS_4 + PSCl_3$ bzw.: $3Me_2S + P_2S_5 = 2R_3PS_4$ erhalten. In gewissen Fällen ist das Chlorid, in anderen das Sulfid vorzuziehen. Man verwendet sowohl P_2S_5, als die Metallverbindungen in absol. trockenem Zustande und vom P_2S_5 stets das Doppelte der berechneten Menge. Das Erhitzen erfolgt anfangs im Sandbade, dann nach 1 bis 2 Stunden mit einem Einbrenner $^1/_2$ Stunde lang über dem Drahtnetz und schließlich über der freien Flamme eines Dreibrenners. Die sich unmerklich vollziehende Rk. ist vorüber, wenn sich kein $PSCl_3$ bzw. P_2S_5 mehr entwickelt. Beim langsamen Erkalten scheiden sich die Thiophosphate kristallinisch, beim schnellen Erkalten amorph ab. E. GLATZEL (*Ber.* **24**, (1891) 3886; *C.-B.* **1892** I, 147; *Z. anorg. Chem.* **4**, 186; *C.-B.* **1893** II, 349). — 2. Beim Erhitzen von Metallsulfiden mit überschüssigem P_2S_3 oder P_2S_5 auf 400° entstehen teils Thioorthophosphate, teils Thiosubphosphate. L. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 388; *C.-B.* **1899** II, 332). — 3. Das kristallisierte $Na_3PS_4,8H_2O$ läßt sich aus $Na_2S,9H_2O$, W. und P_2S_5 gewinnen. E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **44**, 65; *C.-B.* **1905** I, 851).

Aus den betr. Chloriden lassen sich die Thiophosphate von Zn, Ni, Pb, Sn^{II}, Bi, Cu^{I} und Ag, aus den betr. Sulfiden die von Mn^{II}, Fe^{II}, Cd, Tl^{I}, Hg^{II} und As^{III} gewinnen; $SbPS_4$ läßt sich sowohl aus $SbCl_3$, als aus Sb_2S_3 darstellen. Trotz des erforderlichen großen Überschusses an P_2S_5 müssen die Thiophosphate von Mn^{II}, Zn, Fe^{II} und Cd durch verd. HCl vom Sulfid, die Nickelverbindung vom Chlorid gereinigt werden. — Je negativer das Metall ist, um so leichter verbindet sich das Chlorid mit P_2S_5 zu Thioorthophosphat.

Die normalen Thiophosphate von Mn^{II}, Zn, Fe^{II}, Ni^{II}, Cd und Cu^{I} sind kristallinische Pulver, die übrigen sind schmelzbare, kristallinisch erstarrende Massen. — Sämtliche Thiophosphate färben die Flamme fahlweiß, liefern beim Erhitzen an der Luft SO_2 und hinterlassen verschieden gefärbte Pulver oder verschieden aussehende Schmelzen. — Die Thiophosphate von Hg^{II} und As^{III} sind unzersetzt destillierbar, die von Pb, Tl^{I}, Sn^{II}, Bi und Sb sind leicht, ohne Zers. zu erleiden, umschmelzbar, während die von Mn^{II}, Zn, Fe^{II}, Ni^{II}, Cd und Cu^{I} leicht dissoziieren. — Sämtliche Thiophosphate der Schwermetalle sind unl. in W., A., Ae., C_6H_6, CS_2 und Eisessig; sie werden zum Teil von HCl und H_2SO_4 unter Entw. von H_2S zersetzt, durch wss. NH_3 oder KOH dagegen meist nicht verändert. Sd. HNO_3, Königswasser, HNO_3 und Br wirken leicht zersetzend ein; konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen zu SO_2 reduziert. E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 186). — Über K_3PS_4 vgl. Bd. II, 1, S. 145, über $Na_3PS_4,8H_2O$ vgl. Bd. II, 1, S. 413). — Das $(NH_4)_3PS_4$ ist unbekannt; es bildet sich nicht beim Erhitzen von 3 Mol. P_2S_5 und 1 Mol. NH_4Cl. E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 186; *C.-B.* **1893** II, 349).

D. *Thiopyrophosphate.* — Werden durch Erhitzen von Metallen mit rotem P und S in den berechneten Verhältnissen im geschlossenen Rohre erhalten. Bekannt sind solche von Cu, Fe, Ag, Ni, Cr, Zn, Cd, Hg, Pb und Al. — Meist kristallisiert und an trockener Luft beständig. — $Cu_4P_2S_7$ ist gegen HCl beständig; $Fe_2P_2S_7$ ist unl. in k. HNO_3, wird aber durch W., sd. KOH und sd. HCl zersetzt; $Ag_4P_2S_7$ ist gegen sd. HNO_3 beständig, wird aber durch Königswasser zersetzt; $Ni_2P_2S_7$ wird bei 150° durch HNO_3 zersetzt; $Cr_2P_2S_7$ ist gegen Säuren beständig; ZnP_2O_7 wird an feuchter Luft schnell zersetzt. $Cd_2P_2S_7$ wird von HNO_3 nur wenig angegriffen; $Hg_4P_2S_7$ wird durch Säuren sehr leicht zersetzt; $Pb_2P_2S_7$ ist gegen k. HNO_3 ziemlich beständig, wird aber beim Erhitzen mit HNO_3 angegriffen; $Al_2P_2S_7$ wird durch W. und Säure sehr leicht zersetzt. L. FERRAND (*Compt. rend.* **122**, 886; *C.-B.* **1896** I, 1185; *Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, 388; *C.-B.* **1899** II, 332).

PHOSPHOR, SCHWEFEL UND SAUERSTOFF.

A. *Phosphoroxysulfide.* a) $P_2O_2S_3$. — Bei der Einw. von H_2S auf $POCl_3$ nach: $2POCl_3 + 3H_2S = P_2O_2S_3 + 6HCl$. — Man läßt eine Lsg. von trockenem H_2S in $POCl_3$ bei 0° stehen. Die Einw. geht sehr langsam vor sich; nach ungefähr 6 Monaten bildet sich aus 1 kg $POCl_3$ 1 g $P_2O_2S_3$. — Teils amorph und gelblichweiß gefärbt, teils kristallinische Nadeln, in welche die amorphe Substanz durch Erhitzen mit überschüssigem $POCl_3$ im Rohre auf 150° übergeführt werden kann. — Schmilzt ohne Zers. beim Erhitzen bei ungefähr 300°, gibt im Vakuum bei 150° ein Sublimat von P_2S_5. — Verbrennbar an der Luft und in O. — W. zersetzt langsam unter Entw. von H_2S; rauchende HNO_3 greift beim langsamen Erwärmen heftig an. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 151; *C.-B.* **1897** I, 453).

		A. BESSON	
		Amorph	Kristallisiert
P	32.63	33.37	32.72
S	50.52	50.32	51.30
O	16.85		
$P_2O_2S_3$	100.00		

b) $P_4O_6S_4$. — Bildet sich beim Erhitzen von P_4O_6 mit S im geschlossenen Rohre oder in einer Atmosphäre von N oder CO_2 auf 160° nach: $P_4O_6 + 4S = P_4O_6S_4$. 3 bis 5 g frisch destilliertes P_4O_6 werden auf den Boden einer schwer schmelzbaren Glasröhre gebracht, welche an einem Ende geschlossen und zuvor mit trockenem CO_2 oder mit N gefüllt ist. Die nach der Gleichung berechnete Menge von S wird dann, am besten in Form von kleinen Kristallen, hinzugefügt, die Röhre zugeschmolzen und in ein Glycerinbad gebracht, dessen Temp. allmählich erhöht wird. Bis zu 150° ist keine Rk. sichtbar, da der S nur bei 115° schmilzt und eine Schicht unter dem P_4O_6 bildet. Bei 154 bis 168° wird die untere Schwefelschicht plötzlich in das P_4O_6 geschleudert und die ganze Masse mit einem deutlichen, zischenden Ton bis an die Spitze der Röhre geworfen. Es ist wichtig, daß die angewandten Quantitäten die angegebenen Mengen nicht übersteigen, denn wenn mehr Substanz angewendet wird, ist die Rk. so heftig, daß sie gewöhnlich eine Explosion zur Folge hat und daß die Röhre unter Auftreten einer intensiv hellen Flamme in Stücke zerbricht. Werden

die angegebenen Gewichtsmengen angewandt, so ist die Rk. in zwei oder drei Sekunden beendet, während welcher Zeit sich der Inhalt der Röhre in lebhafter Bewegung befindet. Die innere Wand der Röhre bedeckt sich an den kühleren Stellen mit gefiederten, farblosen Kristallen und zugleich mit kompakten Massen eines kristallinischen, gelblichgrau gefärbten, festen Körpers, der an den stärker erhitzten Stellen der Röhre zu einer zähen Fl. zusammenschmilzt. Das Erhitzen kann natürlich auch in einem Luftbade ausgeführt werden, aber es ist dann unmöglich, die merkwürdigen Erscheinungen zu beobachten, welche diese Rk. begleiten. Das Prod. wird dann in eine ähnliche Röhre umgefüllt, welche evakuiert, zugeschmolzen und dann an ihrer unteren Hälfte erhitzt wird, wobei das $P_4O_6S_4$ bei 90° zu sublimieren beginnt. Die günstigste Temp. ist 140° bis 150°.

Stark lichtbrechende, vollständig farblose, rektanguläre Prismen. — Wird bei der Sublimation teils als eine zähe Fl. erhalten, welche später zu einer farblosen, glasigen oder kristallinischen Masse erstarrt; ein großer Teil verdichtet sich jedoch immer in Form von gefiederten Aggregaten — langen Nadeln — oder in isolierten, rektangulären Kristallen; sämtliche Modifikationen sind der Analyse nach gleich zusammengesetzt. — Schmilzt bei etwa 102° und siedet beständig bei 295° (korr.); der F. ist nicht ganz scharf, da die Substanz etwas zähe zu werden beginnt, bevor sie wirklich fl. wird. Das destillierte Prod. besitzt eine blaßgelbe Farbe und sublimiert beinahe vollständig im Vakuum in der Form farbloser Kristalle. — DD. Gef. (für H : 1) 180.4; 171.9; 170.8, (ber. 174); (für Luft : 1) 12.5; 11.9; 11.8 (ber. 12.1). — Ll. im doppelten Vol. von CS_2, aus welchem es unverändert auskristallisiert; l. in C_6H_6, auf welches es jedoch einwirkt, indem die Fl. dunkel wird und sich schwefelhaltige Prodd. bilden. — Zerfließt schnell an der Luft und riecht dann nach H_2S. Wird durch W. schnell nach: $P_4O_6S_4 + 6H_2O = 4HPO_3 + 4H_2S$ zersetzt. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *Ber.* **25**, Ref. 366; *C.-B.* **1892** I, 147; *Z. anorg. Chem.* **1**, 1; *C.-B.* **1892** I, 520).

	Berechnet	THORPE u. TUTTON Gefunden		
P	35.63	35.81	35.71	35.94
S	36.78	36.08	36.88	36.36

B. $3P_2O_4,2SO_3$. — Man preßt P unter W. zu dünnen Platten aus und bringt diese in fl. SO_3; die Rk. verläuft sehr heftig unter Entw. von SO_2. — Weiße Flocken, die sich am Lichte schnell schwärzen. — Zersetzt sich an der Luft allmählich unter B. von P_2O_5 und SO_2, ebenso beim Erwärmen mit SO_3 auf 55° bis 60° und für sich allein bei 30°. Durch W. wird es sofort zersetzt. R. H. ADIE (*Chem. N.* **63**, 102; *C.-B.* **1891** I, 567; *J. Chem. Soc.* **59**, 230; *Ber.* **24**, Ref. 620; *C.-B.* **1891** I, 857).

	Berechnet für P_2O_3,SO_3	P_2O_4,SO_3	$3P_2O_4.2SO_3$	R. H. ADIE Gefunden			
P	32.63	30.10	34.57	35.03	32.33		
SO_3	42.10	38.82	29.75		33.85	30.83	
P_2O_3	57.89	30.58	35.12				35.93

C. $P_2O_5,3SO_3$. — Bei der Einw. von P_2O_5 auf SO_3 und Abkühlen. R. WEBER (*Ber.* **19**, 3190; *J. B.* **1886**, 337). — Man schließt ein Gemenge von möglichst reinem SO_3 und P_2O_5 in eine knieförmige Glasröhre ein und erhitzt dasselbe in kochendem W. Falls die Röhre die Temp. angenommen, und die Verb. sich gebildet hat, wird durch vorsichtiges Neigen im h. Wasserbade die Fl. in den leeren Schenkel übergegossen, wobei ein fester Rückstand bleibt. Große Vorsicht ist dabei anzuraten. R. WEBER (*Ber.* **20**, 86; *J. B.* **1887**, 325). — Kristallisiert nach dem langsamen Erkalten gut, R. WEBER (*Ber.* **19**, (1886) 3190), in zarten, durchsichtigen Blättchen, die man durch Erwärmen auf 25° bis 30° von dem ungebundenen SO_3 befreit. R. WEBER (*Ber.* **20**, (1887) 86). — Swl. in SO_3, R. WEBER (*Ber.* **19**, (1886) 3190); wesentlich mehr l. in der Wärme als in der Kälte. — Sehr leicht zersetzlich; die Blättchen werden schon bei etwas über 30° trübe, indem SO_3 sich abzutrennen beginnt, das schon bei seinem Kp. bis auf

einen geringen, sehr fest anhaftenden Teil fortgeht. — Ber. 37.13% P_2O_5; gef. 37.02, 36.32% P_2O_5. — R. WEBER (*Ber.* **20**, (1887) 86).

PHOSPHOR, SCHWEFEL, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Hierher gehören: A. *Derivate von Oxysäuren des Phosphors, in denen ein Teil des O durch S ersetzt ist, also Phosphorthiooxysäuren,* B. *das sog. Phosphoniumsulfat* und C. *das Prod. der Einw. von SO_3 auf H_3PO_3.*

A. *Pyrophosphorthiooxysäuren.* — In freiem Zustande mit einiger Sicherheit bekannt sind nur zwei Derivate der Pyrophosphorsäure: $H_4P_2O_2S_5$ und $H_4P_2O_4S_3$, während die übrigen hier in Betracht kommenden Säuren nur in Gestalt von Salzen bekannt sind: es wird bei den entsprechenden Ammoniumsalzen auf sie zurückgekommen, vgl. S. 282 bis 286.

α) $(SH)_2OP.S.PO(SH)_2$ bzw. $H_4P_2O_2S_5$. — Liegt wahrscheinlich in dem gelben Öle vor, welches in folgender Weise erhalten wird: 1. Man benutzt ein Rückflußschießrohr, schüttet auf die als Filtriermittel dienende Glaswolle gepulvertes Ammoniumtrithioorthophosphat, vgl. S. 285, verflüssigt im unteren Rohrteile HCl und schmilzt das Rohr zu. Alsdann wird die HCl zum Sieden gebracht und das Rohr auf diese Weise extrahiert. Es scheidet sich dabei nach längerer Zeit unten aus der HCl ein gelbes Öl ab, während oben auf der Glaswolle NH_4Cl zurückbleibt. Die HCl wird dadurch im Sieden erhalten, daß der obere Teil des Rohres mit einer Kältemischung gekühlt wird, während der untere Teil in fließendem W. von gewöhnlicher Temp. steht. Nach mehrtägigem Extrahieren vermehrt sich die Menge des abgeschiedenen Öles augenscheinlich nicht weiter; daß ein Teil des Öles in der HCl gelöst ist, erkennt man an ihrer gelblichen Färbung. Nach Abkühlen in fl. Luft wird das Rohr geöffnet, in der Mitte auseinandergeschnitten und die HCl verdampft. Der weiße Rückstand enthält nur sehr geringe Mengen von P und S; er besteht zum größten Teile aus NH_4Cl. — 2. Zunächst wird das Ammoniumsalz wieder, wie bei 1. mehrere Tage in der beschriebenen Art und Weise mit HCl extrahiert, bis sich eine größere Menge des Öles abgeschieden hat. Der untere Rohrteil wird nun auf —80° abgekühlt, wobei das Öl fest wird, während die HCl fl. bleibt. Durch Umdrehen des Rohres wird das Öl von HCl getrennt. Das Öl befindet sich also nunmehr im oberen Teile des Rohres, welches weiter auf —80° gehalten wird. Die HCl, welche sich im unteren Teile des Rohres wieder erwärmt hat, destilliert jetzt nach dem k. Rohrende hinauf und wäscht auf diese Weise die abgeschiedene Substanz aus. Nachdem dies einige Zeit geschehen ist, wird die HCl und der bei der Rk. frei werdende H_2S mit fl. Luft zum Erstarren gebracht und das Rohr geöffnet.

Nach dem Fortsieden des HCl, mit welchem zugleich H_2S entweicht, hinterbleibt ein bei —50° bis —60° (nach 1.), bei ungefähr —55° (nach 2.) schmelzendes gelbliches Öl, welches beim Erwärmen auf gewöhnliche Temp. große Mengen von H_2S entwickelt und sein Vol. durch B. zahlreicher Blasen stark vergrößert. Es zersetzt sich bei Zimmertemperatur nach: $4H_4P_2O_2S_5 = 3P_2S_5 + 2H_3PO_4 + 5H_2S$. — Reagiert heftig mit W. und scheidet dabei S ab. — L. in CS_2. — Kondensiert man NH_3 über ihm, so erhält man ein Salz, welches sich in W. klar auflöst und die Rkk. der Thiophosphate zeigt.

Ist möglicherweise ein Gemisch verschiedener Thiophosphorsäuren. A. STOCK (*Ber.* **39**, (1906) 1995).

	Berechnet	A. STOCK Gefunden (2)
P	24.0	23.6
S	62.1	57.9

Enthielt eine geringe Menge Chlor. A. STOCK.

β) $P_2S_3(OH)_4$. — Bildet sich wahrscheinlich neben S, H_2S und $PSBr_3$ bei der Zers. von $P_2S_3Br_4$ durch Wasser. — Die wss. Lsg. gibt mit NH_3 und Magnesiamischung in der Kälte keinen, beim Kochen aber sofort einen kristallinischen Nd., der sich in Säuren klar auflöst, sich in dieser Lsg. aber sehr bald unter Entw. von H_2S und Abscheidung von S zersetzt. — Mit $AgNO_3$ tritt in der Lsg. in HNO_3 sofort ein schwarzer Nd. ein, mit $Pb(CH_3.COO)_2$ ein weißer Nd., der in der Kälte unverändert bleibt, sich jedoch beim Kochen schwärzt. — Wahrscheinlich ist das Prod. ein schwefelhaltiges Derivat der $H_4P_2O_7$ von der Konstitution:

$$\begin{array}{ccccc} S=P & - & S & - & P=S \\ \| & & & & \| \\ (OH)_2 & & & & (OH)_2 \end{array}$$

Ihr Äthylester entsteht bei der Einw. von A. auf $P_2S_3Br_4$. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 28; *Ber.* **5**, 4; *J. B.* **1872**, 202).

B. *Sog. Phosphoniumsulfat.* — Konz. H_2SO_4 absorbiert PH_3 anfangs ohne Zers. BUFF (*Pogg.* **16**, (1829) 366). — Läßt man gasförmigen PH_3 bei gewöhnlicher Temp. durch H_2SO_4 hindurchgehen, so wird diese unter Erwärmung und B. von SO_2 und S reduziert. Dasselbe findet auch bei niederer Temp. (unter Kühlung mit Eis und NaCl) statt, nur daß hier die Rk. erst nach einiger Zeit erfolgt. Man läßt daher am besten PH_3 durch auf —20° bis —25° abgekühlte, reine, käufliche H_2SO_4 gehen, wobei das Gas reichlich absorbiert wird. A. BESSON (*Compt. rend.* **109**, 644; *Ber.* **22**, Ref. 728; *C.-B.* **1889** II, 965). — Die unter Luftabschluß aufbewahrte Fl. zersetzt sich schon in 24 Stunden unter Entw. von SO_2, B. von H_3PO_4 und Absatz eines gelben Pulvers von phosphorfreiem Schwefel. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 139). Nach BUFF soll sie P absetzen. — Sirupartige Fl., welche kein PH_3 mehr hindurchgehen läßt; ist hinreichend beständig und läßt sich bei einigen Graden unter Null aufbewahren. Gießt man die Fl. aus der Röhre, in welcher die Rk. stattgefunden hat, so findet man auf dem Grunde derselben eine feste, weiße, kristallinisch aussehende und sehr zerfließliche Masse, welche festes Phosphoniumsulfat zu sein scheint. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temp. in SO_2, S, H_2S und verschiedene Oxyde des Phosphors. A. BESSON. — Das frisch bereitete Prod. entwickelt beim Eintröpfeln in W. sogleich schwerentzündlichen PH_3, auch wenn zu ihrer Bereitung leicht entzündlicher angewandt worden war; ein Teil des Gases bleibt von der wss. Fl. absorbiert. H. ROSE. — Wirft man die feste Masse in W., so zersetzt sie sich mit zischendem Geräusche in PH_3, ohne daß die H_2SO_4 reduziert würde. — Läßt sich ohne Zers. mit abgekühlter H_2SO_4 vermischen; elektrolysiert man die so erhaltene Fl. bei —25° bis —40° zwischen einer Platinanode und Quecksilberkathode, so entwickeln sich an letzterer Gasblasen. Wenn also Phosphoniumamalgam überhaupt besteht, so ist es wenigstens selbst bei so niedriger Temp. sehr unbeständig. A. BESSON. — Gasförmiges NH_3, durch das frisch bereitete Prod. geleitet, entwickelt ebensoviel PH_3, als absorbiert worden war. BUFF; H. ROSE.

C. *Einwirkungsprodukt von H_3PO_3 auf SO_3.* $H_3PO_4,3SO_3$ *bzw.* $(HSO_3)_3PO_4$. — Man läßt H_3PO_3 möglichst langsam und in kleinen Anteilen auf eine etwa 2 mm hohe Schicht von SO_3 fallen, welches durch eine Kältemischung gekühlt wird. Eine Ausscheidung von S findet nur statt, wenn die H_3PO_3 zu schnell zugegeben wird und die Temp. zu schnell steigt. — Zähe, hellbraungefärbte Fl. Raucht an der Luft und zersetzt sich mit W. langsam und unter B. von H_2SO_4 und H_3PO_4. R. H. ADIE (*Chem. N.* **63**, 102; *J. Chem. Soc.* **59**, 230; *C.-B.* **1891** I, 567; *C.-B.* **1891** I, 857; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 620).

	Berechnet für					R. H. ADIE Gefunden			
	$P_2O_3,2SO_3$	$P_2O_5,2SO_3$	$H_3PO_4,3SO_3$						
SO_3	59.26	52.98	55.14	53.47	54.36				
P_2O_3	40.74			0.88		1.72	1.04		
P_2O_5		47.02	32.38					34.54	30.19

PHOSPHOR, SCHWEFEL UND STICKSTOFF; PHOSPHOR, SCHWEFEL, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. *Allgemeines.* — Die Mehrzahl der angeführten Verbb. ist von A. STOCK u. B. HOFFMANN (*Ber.* **36**, (1903) 314) und von A. STOCK — unter Mitarbeiterschaft von B. HOFFMANN, F. MÜLLER, H. VAN SCHÖNTHAN u. H. KÜCHLER — (*Ber.* **39**, (1906) 1967) aufgefunden worden. Die einzelnen Körper stehen zu einander in inniger Beziehung. — P_2S_5 addiert NH_3. Bei gewöhnlicher Temp. erhält man ein gelbes Prod. von der Zus. $P_2S_5,6NH_3$. Dasselbe bildet sich auch durch Lösen von P_2S_5 in flüssigem NH_3 und schnelles Verdampfen des Überschusses an letzterem. Arbeitet man bei etwa —20°, so erhält man aus beiden Stoffen eine weiße Substanz von der Zusammensetzung $P_2S_5,7NH_3$. Dieselbe entsteht auch, wenn man die aus Sulfid und fl. NH_3 zunächst gebildete, gelbgefärbte Lsg. in einem zugeschmolzenen

Rohre längere Zeit stehen läßt: dann verschwindet die Gelbfärbung und es scheiden sich durchsichtige Kristalle ab: läßt man das NH_3 über ihnen verdampfen, so findet man dasselbe Prod. vor, wie es auch mit gasförmigem NH_3 bei lange dauernder Einw. auf P_2S_5 in der Kältemischung entstanden ist.

Beide Körper sind keine Ammoniakadditionsprodukte: $P_2S_5,6NH_3$ ist das *Tetraammoniumdiimidopentathiopyrophosphat* (D, III)), $P_2S_5,7NH_3$ ein Gemenge von *Diammoniumnitrilodithioorthophosphat* (C, b)) und *Triammoniumimidotrithioorthophosphat* (D, II, a)). Entstehung, Zusammensetzung und gegenseitige Beziehung der drei genannten Stoffe ergibt sich aus folgendem Schema:

$$\underbrace{\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\!\!>\!P-S-P\!<\!\!\begin{matrix}S\\S\end{matrix}}_{P_2S_5} + 6NH_3 = \overbrace{\underbrace{\begin{matrix}H_4NS\\H_4NS\end{matrix}\!\!>\!P\!\begin{matrix}\diagup NH\;HN\diagdown\\ \diagdown\!-S-\!\diagup\end{matrix}\!P\!<\!\!\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix}}_{P_2S_5N_6H_{18} \atop P_2S_5,6NH_3}}^{D,\,III)}$$

$$\begin{matrix}H_4NS\\H_4NS\end{matrix}\!\!>\!P\!\begin{matrix}\diagup NH\;HN\diagdown\\ \diagdown\!-S-\!\diagup\end{matrix}\!P\!<\!\!\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix} + NH_3 = \underbrace{\overset{C,\,b)}{\underset{PS_2N_3H_8}{N:P\!<\!\!\begin{matrix}SNH_4\\SNH_4\end{matrix}}} + \overset{D,\,II,\,a)}{\underset{PS_3N_4H_{13}}{HN:P\!\begin{matrix}\diagup SNH_4\\ -SNH_4\\ \diagdown SNH_4\end{matrix}}}}_{P_2S_5N_7H_{21} \atop P_2S_5,7NH_3}.$$

Das *Triammoniumimidotrithioorthophosphat* kann leicht durch sukzessive Abgabe von NH_3 übergeführt werden in

$$\underset{\substack{PS_3N_3H_{10}\\ \text{Sekundäres Salz}}}{\overset{D,\,II,\,b)}{HN:P\begin{matrix}(SNH_4)_2\\SH\end{matrix}}} \longrightarrow \underset{PS_3N_2H_7}{\overset{D,\,II,\,c)}{HN:P\begin{matrix}SNH_4\\(SH)_2\end{matrix}}} \longrightarrow \underset{PS_3NH_4}{\overset{D,\,I)}{HN:P(SH)_3}}$$

Sekundäres Salz Primäres Salz der Imidotrithioorthophosphorsäure

Die drei Ammoniumsalze lassen sich, ebenso wie die freie Säure in das *Thiophosphorsäurenitril* NPS (B)) verwandeln, welches schließlich bei Rotglut den Phosphorstickstoff, P_3N_5, vgl. S. 204 u. f., ergibt.

Das *Diammoniumnitrilodithioorthophosphat* geht durch Erhitzen unter Abgabe von NH_3 in das primäre Salz, $NP(SNH_4)(SH)$, über, während die freie Säure zur Zeit noch nicht dargestellt werden konnte.

Mehrere der genannten Verbb. stehen in Beziehung zu *Ammoniumoxythiophosphaten*; vgl. hierüber S. 282 den Abschnitt P, S, N, O und H.

B. N:P:S. *Thiophosphorsäurenitril.* a) *Bildung.* — 1. Ein Prod. dieser Zus. bildet sich wahrscheinlich beim Erhitzen von 3 Mol. P_2S_5 und 1 Mol. NH_4Cl nach: $2NH_4Cl + P_2S_5 = 2NPS + 2HCl + 3H_2S$. (Keine analytischen Angaben.) E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* 4, 186; *C.-B.* **1893** II, 349). — 2. Beim Erhitzen der Ammoniumimidothioorthophosphate, vgl. D, II). — 3. In weniger reinem Zustande beim Erhitzen von Imidotrithioorthophosphorsäure, vgl. D, I) im Vakuum bei 250° bis 280°. — 4. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Diimidopentathiopyrophosphorsäure, vgl. D, III, im tiefen Vakuum auf 270°. — 5. Beim Erhitzen von sekundärem Ammoniumnitrilothiophosphat, vgl. C, b), im Vakuum oder in einem indifferenten Gasstrome auf 300° entstehen Substanzen, deren Zus. ungefähr der Formel NPS entspricht.

b) *Darstellung.* — Man erhitzt in einem besonders konstruierten Apparat (Fig. s. Original) Triammoniumimidothioorthophosphat, vgl. D, III, a), im Vakuum. Bei 180° beginnt das Prod. zu entstehen, doch muß man, um ein reines Präparat zu erhalten, mehrere Stunden auf 325° erhitzen. Man darf die Temp. nur langsam steigern, um Verluste durch Zerstäuben zu vermeiden.

c) *Eigenschaften.* — Beständiger, weißer Körper. Wird von kochendem W. sehr langsam angegriffen, leichter von verd. sd. HCl. Beim Erhitzen

mit W. auf 140° im Einschlußrohre verläuft die Zers. nach: $NPS + 4H_2O = H_3PO_4 + H_2S + NH_3$. Rote, rauchende HNO_3 greift erst beim Erwärmen an. Selbst bei längerem Erhitzen auf 100° bleibt fl. NH_3 ohne Einw. — Bei höheren Tempp. entsteht durch Abgabe von P_2S_5 Phosphornitrid. A. Stock.

		A. Stock	
P	40.20	38.79	39.60
S	41.58	42.13	41.65
N	18.22	17.59	18.85
PSN	100.00		

C. *Ammoniumnitrilodithioorthophosphate.* a) *Primäres.* $PS_2N_2H_5$. — $NP(SH)(SNH_4)$. — 1. Man erhitzt C,b) längere Zeit im tiefen Vakuum auf 100°. — 2. Aus P_2S_5 und NH_3: Man verflüssigt im unteren Teile eines Filtrierrohres (vgl. Stock u. Hoffmann (*Ber.* **36**, (1903) 898)) 40 ccm NH_3, führt die Filtrierwatte ein, bringt 20 g P_2S_5 darauf und läßt nach dem Zuschmelzen des Rohres und Umdrehen das NH_3 zum Sulfid fließen. In dieser Stellung bleibt das Rohr mehrere Tage, bis nämlich völlige Entfärbung eingetreten und die Kristallisation des Imidsalzes augenscheinlich beendet ist. Dann wird das Rohr wieder umgedreht und die leere Rohrhälfte durch fl. Luft gekühlt, wodurch die Lsg. aus dem oberen Teile herabfiltriert und unten erstarrt. Weil das nach dem Wegsieden des NH_3 bleibende Salz b) wegen seiner schmierigen Beschaffenheit sich aus dem Rohre nicht entfernen läßt, erhitzt man es im Rohre auf 125° im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe. Dabei entsteht kristallinisches Monoammoniumsalz, das nur noch wenig von b) enthält. Nach dem Durchschneiden des Filtrierrohres an der Verengung wird an seinem offenen Ende ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr angesiegelt, dessen freies Ende in Hg taucht. Das NH_3 kann so fortkochen, ohne daß der Rohrinhalt mit der Luft in Berührung kommt. Man ersetzt darauf das Glasrohr durch ein anderes, welches mit einer Wasserstrahlluftpumpe und einem unter Hg endenden Manometerrohre von Barometerlänge in Verb. steht. Zwischen dem Rohr mit der Substanz und der Pumpe befindet sich ein kleines, wenig Hg enthaltendes Waschfläschchen, durch welches das Eindringen von Wasserdampf in das Verdampfungsrohr verhindert wird. Nach ungefähr fünfstündigem Erhitzen geht kein NH_3 mehr fort und das Rohr wird nach dem Abkühlen geöffnet. Die zurückgebliebene weiße Masse läßt sich leicht als feines Pulver von der Glaswand abstoßen und wird sofort in luftdicht verschlossene Gläser eingefüllt. Ausbeute aus einem Rohre bis zu 5.5 g Substanz; die Ausbeute schwankt bedeutend und bleibt in jedem Falle hinter der theoretischen zurück, weil die Lsg. des $NP(SNH_4)_2$ von den immer verschieden gestalteten Massen des Imidsalzes in wechselnder Menge zurückgehalten wird, ein Auswaschen mit NH_3 aber wegen des letzteren Löslichkeit unterbleiben muß. — Farblos und kristallinisch. Riecht an der Luft nach H_2S und darf wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit nur so wenig als möglich der freien Luft ausgesetzt werden. — Durch Erhitzen der wss. Lsg. mit NaOH läßt sich nur ein Teil des N (12.64 bis 15.50%) als NH_3 abspalten. A. Stock.

b) *Sekundäres.* $PS_2N_3H_8$. — $NP(SNH_4)_2$. — 1. Neben $PS_3N_4H_{13}$, vgl. D, II, a), beim Auflösen von P_2S_5 oder von $P_2S_5, 6NH_3$ in fl. NH_3. A. Stock u. B. Hoffmann; A. Stock. — 2. Beim Überleiten von NH_3 über a). Man verfährt nach der Darst., 1. des $PS_3N_4H_{13}$ und läßt das NH_3 aus dem Filtrate wegsieden; der zuvor gelöste Körper hinterbleibt weiß und plastisch, frei von den abfiltrierten ungelösten Teilen aus demselben Rohrende. A. Stock. Farblose Masse. A. Stock u. B. Hoffmann. Weiße, harzige Masse. A. Stock. — Ll. in fl. NH_3, A. Stock u. B. Hoffmann; wird, einmal abgeschieden, von verflüssigtem NH_3 nur langsam wieder aufgenommen. Ll. in Wasser. A. Stock. — Liefert beim Erhitzen P_3N_4. A. Stock u. B. Hoffmann. Zersetzt sich beim Erhitzen im Glührohre unter bedeutender Vergrößerung des Vol. und hinterläßt schließlich ein sehr leichtes, graugefärbtes Pulver. Bei längerem Erhitzen im tiefen Vakuum auf 100° entweicht 1 Mol. NH_3, die ursprünglich plastische Masse wird fest und kristallinisch und es hinterbleibt a). — Erwärmt man das Salz im Vakuum oder in einem indifferenten Gasstrome auf 180° bis 200°, so entweichen NH_3 und H_2S, bei 300° ent-

stehen Substanzen, deren Zus. ungefähr der Formel NPS entspricht; bei höherer Temp. bildet sich P_3N_5.

Beim Zusammengießen der wss. Lsg. und derjenigen eines Bleisalzes entsteht eine hellgelbe Fällung von NPS_2Pb; mit $Ba(OH)_2$ wird ein voluminöser, weißer Nd. von NPS_2Ba,H_2O erhalten. Bei der Einw. von wss. KOH oder NaOH und Versetzen mit A. fallen schmierige Öle aus, welche auch in Kältemischungen nicht zur Kristallisation zu bringen sind. Aus dem Ammoniumsalz und der ber. Menge NaOH entsteht eine Schmiere, aus welcher bei niederer Temp. strahlige Kristallnadeln des (nur qualitativ untersuchten) Natriumsalzes gewonnen werden können. Durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Na_2SO_4 wird es gleichfalls erhalten. Die Analysen stimmen annähernd auf die Formel NPS_2Na_2, doch enthält es noch Wasser und ist nicht ganz neutral. A. Stock.

Die zugehörende *Nitrilodithiophosphorsäure*, $N{:}P(SH)_2$, ist in freiem Zustande nicht zu erhalten. Setzt man sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure in Freiheit, so zerfällt sie alsbald unter B. von H_3PO_4, NH_3 und H_2S. — Beim Kochen der Salze mit Alkali erfolgt keine Rk.; beim Ansäuern spaltet sich H_2S ab und erneute Zugabe von Alkali im Überschuß ruft nun Entw. von NH_3 hervor. A. Stock.

a)		Nach 1.	A. Stock Nach 2.
P	24.21	23.89	23.63 bis 24.89
S	50.02	48.97	47.36 bis 48.93
N	21.87	20.80	22.58 bis 23.71
H	3.90	4.86	4.15 bis 4.95
NP(SH)(SNH₄)	100.00		

b)			A. Stock Nach 1.	
P	21.33	21.17	20.48	
S	44.12	43.90	43.28	
N	29.00	29.01	29.22	29.37
H	5.55	6.05		
$NP(SNH_4)_2$	100.00	100.13		

D. *Imidoverbindungen.* I. *Imidotrithioorthophosphorsäure.* PS_3NH_4. — $HNP(SH)_3$. α) *Bildung.* — Beim Erhitzen von Ammoniumimidotrithioorthophosphat in einer Atm. von H_2S nach: $(NH)P(SNH_4)_3 + 3H_2S = (NH)P(SH)_3 + 3NH_4SH$.

β) *Darstellung.* — 1. Grob zerstoßene Kristalle des Ammoniumsalzes werden in einem U-Rohre unter Überleiten von trockenem H_2S im H_2SO_4-Bade erwärmt. Bei 90° etwa beginnt die Abspaltung von NH_3 und wird bei 140° bis 145° ziemlich lebhaft. Diese Temp. hält man ungefähr 12 Stunden konstant und erhitzt dann mehrere Tage auf 175° bis 180°. Der Verlauf des Versuches kann am Entweichen des NH_3 und durch Wägung des U-Rohres beurteilt werden: er ist beendet, wenn zwei durch einen Zeitraum von mehreren Stunden getrennte Wägungen nur geringe Differenz zeigen. Über 180° darf nicht erwärmt werden, weil die Säure sonst H_2S verlieren würde. Wegen der Empfindlichkeit der Säure gegen Feuchtigkeit ist es notwendig, den bei der Darst. benutzten H_2S sorgfältig zu trocknen; man leitet ihn, nachdem die aus dem Entwicklungsapparat mitgerissene HCl durch Waschen mit W. entfernt ist, über lange Schichten $CaCl_2$ und P_2O_5-Glaswolle. Daß das Gas trotzdem noch nicht ganz wasserfrei ist, zeigt die B. eines weißen Ringes unveränderter Substanz an der Stelle, wo der H_2S zuerst mit dem Salze in Berühung kommt; dort wird aber der letzte Rest W. zurückgehalten, so daß in den folgenden Teilen des U-Rohres gebildete Säure nicht zersetzt wird. Nach Beendigung des Versuches entfernt man die weißen Teile. — 2. Bei den Versuchen, die Säure statt durch Erhitzen im H_2S-Strome durch Einw. von fl. H_2S zu gewinnen, erfolgt wohl eine Rk., wie sich durch die Gelbfärbung der Substanz und B. von NH_4SH erweist; es gelingt aber nicht, das NH_4SH mit fl. H_2S herauszuwaschen.

γ) *Eigenschaften.* — In der Kälte lichtgelb; beim Erwärmen wird die Farbe dunkler, beim Abkühlen blaßt sie wieder ab. — D.$^{16.5}$ 1.78. — Ein

Lösungsmittel, welches nicht chemisch einwirkt, scheint es nicht zu geben; CS_2 löst auch bei 200° nicht. — W. löst unter schwacher Erwärmung und Zers. nach: $HNP(SH)_3 + 3H_2O = OP(SNH_4)(OH)_2 + 2H_2S$. — Bildet mit fl. NH_3 das Triammoniumsalz zurück. — Unter Einw. von wasserfreier, fl. HCl entsteht infolge Anwesenheit der Imidgruppe das weiße Chlorhydrat $HNP(SH)_3,HCl$; gasförmige HCl reagiert bei gewöhnlicher Temp. nicht. — Verliert bei höherer Temp. H_2S und bildet bei 210° wahrscheinlich eine Pyrosäure, $S[P(SNH_4)(NH)]_2$, welche die zu dem Ammoniumsalz D, III, S. 281, gehörende Säure sein würde, vgl. S. 281. A. Stock.

Über die Ammoniumsalze s. unten. Das flockige weiße Dinatriumsalz, $HNP(SNa)_2(SH)$, entsteht durch Einw. von $NaOC_2H_5$ auf das feste Ammoniumsalz. Die Salze sind in W. ll., zerfallen aber dabei in H_2S und Dithiophosphat. A. Stock.

			A. Stock	
P	21.35	22.01	21.28	21.21
S	66.21	65.53	64.05	65.88
N	9.66	10.34	9.91	10.29
H	2.78	2.91	2.92	
$HNP(SH)_3$	100.00			

II. *Ammoniumsalze der Imidotrithioorthophosphorsäure.* a) *Tertiäres.* $PS_3N_4H_{13}$. — $HNP(SNH_4)_3$. α) *Bildung.* — 1. Neben $PS_2N_3H_8$ (s. S. 277) beim Auflösen von P_2S_5 oder von $P_2S_5,6NH_3$, in fl. NH_3. A. Stock u. B. Hoffmann; A. Stock. — 2. Bei der Einw. von fl. NH_3 auf die freie Säure. — 3. Erhitzt man gewöhnlichen P mit einer Lsg. von S in verflüssigtem NH_3 im Verhältnis 2P : 5S einige Stunden auf 100°, so geht der P in Lsg. und es entsteht eine braungefärbte Lsg., aus der sich dieses Salz abscheidet. — 4. P_3S_6 löst sich in fl. NH_3 zunächst mit brauner Farbe auf und scheidet nach einiger Zeit Kristalle dieses Salzes aus; vgl. S. 264.

β) *Darstellung.* — 1. Auf 30 ccm mit fl. Luft gekühltes, festes NH_3 werden 9 g P_2S_5 geschüttet, mit Filtrierwatte überschichtet und das Rohr zugeschmolzen. Das Sulfid entfärbt sich bei der Temp. der fl. Luft ähnlich, wie es auch S tut. Das Rohr wird dann aus dem Kühlbade entfernt; sowie nun in dem horizontal gehaltenen und langsam gedrehten Rohre Sulfid mit dem aufgetauten NH_3 in Berührung kommt, geht es unter Gelbfärbung in Lsg. Dabei entwickelt sich soviel Wärme, daß die äußere Bereifung des Rohres wegschmilzt. Ein Teil des Sulfides wird sofort in eine weiße kristallinische Masse verwandelt, die durch häufiges Hin- und Herfließenlassen des NH_3 von ihrem l. Bestandteile befreit wird. Wenn nichts mehr in Lsg. zu bringen ist, filtriert man und läßt die nun klare, gelbgefärbte Lsg. einige Tage ruhig stehen. Mit Beginn der bald einsetzenden Kristallisation tritt die Gelbfärbung wieder zurück, bis das NH_3 schließlich wieder farblos ist. Sehr wenig P_2S_5 erzeugt in viel NH_3 gar keine Gelbfärbung; wenn P_2S_5 oder NH_3 nicht ganz rein ist, bleibt eine rötliche oder grünliche Färbung bestehen. Diese überträgt sich auch auf die Kristalle, verschwindet aber beim Auswaschen mit NH_3 vollständig wieder. Ist die Kristallisation beendet, so filtriert man die Mutterlauge in die andere Rohrhälfte zurück und wäscht kurze Zeit aus. Nach dem Abkühlen mit fl. Luft wird das Rohr, in welchem kein Überdruck herrscht, durchbrochen. Die eine Rohrhälfte enthält nun die Kristalle (7 g); in der anderen Rohrhälfte befindet sich die anfangs ungelöst gebliebene, weiße kristallinische Masse und die gefrorene Mutterlauge, die man nach dem Auftauen durch Filtration trennt. — 2. In einem Filtrierrohre von 22 bis 23 mm innerem Durchmesser werden etwa 40 ccm NH_3 verflüssigt, Filtrierwatte eingeführt und darauf 12 g P_2S_5 gebracht. Nach dem Zuschmelzen des Rohres läßt man das NH_3 zum Sulfid treten, welches

dabei größtenteils in Lsg. geht. Ist das verwendete Sulfid nicht ganz rein, so ist die entstehende Lsg. schmutzig braungrün gefärbt. Die Reinheit der aus der filtrierten Lsg. nach mehrtägigem Stehen abgeschiedenen Kristalle wurde aber dadurch nicht beeinträchtigt. Nach wiederholtem Auswaschen mit NH_3 werden die Kristalle ganz farblos. — 3. In einem kleinen Schießrohr wird über 0.498 g Imidotrithioorthophosphorsäure NH_3 verflüssigt und das Rohr zugeschmolzen. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur geht die gelbe Säure in einen weißen Körper über, welcher nach einigem Stehen in der Fl. deutlich kristallinisch wird. Erhalten 0.670 g; ber. 0.673 g. — 4. Man löst P_3S_6 in fl. NH_3 auf und läßt die braungefärbte Lsg. einige Zeit stehen, wobei sich Kristalle ausscheiden. A. STOCK.

γ) *Eigenschaften.* — Schöne Kristalle. A. STOCK u. B. HOFFMANN. Je nach der Konzentration erfolgt die Kristallausscheidung in zusammenhängenden Krusten, in schiefwinkeligen miteinander verwachsenen Prismen, in strahlenförmigen Kristallnadeln oder in vereinzelten, langsam wachsenden, schiefwinkeligen Tafeln, die über 1 cm groß werden. Die Kristalle sind immer durchsichtig und haften fest an der Glaswand. Die weiße, kristallinische M. ist mit den Kristallen identisch und nur weniger rein. — Äußerst hygroskopisch; verliert in trockener Luft NH_3 und verwittert; in gut geschlossenen Gefäßen lange unverändert haltbar. A. STOCK. — In fl. NH_3 swl., A. STOCK u. B. HOFFMANN; etwas l.; die Löslichkeit wird bei höherer Temp. nicht merklich gesteigert und eine bei 100° gesättigte Lsg. scheidet bei Zimmertemperatur nur sehr wenig aus. In keinem anderen der gebräuchlichen organischen oder anorganischen Lösungsmittel ist der Körper unverändert löslich. — Die wss. Lsg. reagiert stark alkal.; in ihr ist die Imidgruppe bereits durch O ersetzt, so daß sie nur Rkk. von Thiophosphaten liefert; nach einigem Stehen riecht sie nach H_2S, während sie anfangs nicht mit Nitroprussidnatrium reagiert. Fällt man die wss. Lsg. sofort mit A., so scheidet sich Triammoniumtrithioorthophosphat mit 1 Mol. H_2O aus. A. STOCK. — Durch vorsichtigen Zusatz von W. läßt sich die Imidogruppe durch O ersetzen, so daß Ammoniumtrithiophosphat entsteht. A. STOCK u. B. HOFFMANN. — Verliert beim Erwärmen im Vakuum bei 50° ein Mol. NH_3 und verwandelt sich in b). A. STOCK. — Liefert beim Erhitzen P_3N_5. A. STOCK u. B. HOFFMANN. — Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt das Salz mit Schwefelflamme und hinterläßt unreines P_3N_5. — Verwandelt sich beim Erhitzen in einer Atmosphäre von H_2S in die freie Säure. (Vgl. S. 278.) Durch Einw. von $NaOC_2H_5$ entsteht das sekundäre Natriumsalz. — Bei der Einw. von Natriumammonium erfolgt augenblicklich Entfärbung; anfangs fällt ein gelber Körper aus, schließlich entsteht eine gelbe Lsg. Beim Öffnen des Rohres entweichen große Mengen von PH_3 und der Rückstand besteht aus fast reinem Na_2S. Die Rk. geht also nicht nach: $HNP(SNH_4)_3 + 3Na = HNP(SNa)_3 + 3NH_3 + 3H$ vor sich. A. STOCK.

		A. STOCK						
		Nach 1.				Nach 2.	Nach 3.	Nach 4.
		Feine Nadeln	Größere Kristalle	Kristallkrusten	Weiße Masse			
P	15.78	16.02	16.19	16.99	17.09	15.99		16.62
S	48.95	48.60	47.73	47.42	46.66	49.07		49.00
N	28.59	28.76	28.74	28.14	28.25	28.55	28.8	28.61
H	6.68	6.58	6.42		6.31	6.80		6.31
$HNP(SNH_4)_3$	100.00	99.96	99.08		98.31	100.41		100.54

b) *Sekundäres.* $PS_3N_3H_{10}$. — $HNP(SH)(SNH_4)_2$. — 1. Beim Erwärmen im Vakuum auf 50° verliert a) 1 Mol. NH_3. — 2. Entsteht auch aus a) im Vakuumexsikkator über H_2SO_4. In 7 Tagen zerfielen 5.098 g Kristalle in ein weißes

Pulver, wobei sie 0.428 g, d. h. 8.39% Gew.-Verlust erlitten (ber.: 8.67%). — Verwandelt sich beim Erhitzen im Vakuum auf etwa 100° in c). A. STOCK.

		A. STOCK	
P	17.28	17.22	17.44
S	53.62	53.02	52.49
N	23.47	23.50	22.81
H	5.63	5.70	5.70
$HNP(SH)(SNH_4)_2$	100.00	99.44	98.44

c) *Primäres.* $PS_3N_2H_7$. — $HNP(SH)_2(SNH_4)$. — Im Vakuum auf 100° erhitzt, gibt b) 1 Mol. NH_3 ab und verwandelt sich in das Monoammoniumsalz. Für die B. dieses primären Salzes besteht keine scharfe Temperaturgrenze. Unmittelbar im Anschlusse an das zweite Mol. NH_3 von b) beginnt auch das letzte und mit ihm bereits H_2S zu entweichen. — Ber. 17.29% N, gef. 17.57% N. A. STOCK.

III. *Ammoniumsalz der Diimidopentathiopyrophosphorsäure.* $P_2S_5N_6H_{18}$ *bzw.* $P_2S_5,6NH_3$. — $S[P(SNH_4)_2:(NH)]_2$. — 1. P_2S_5 addiert bei gewöhnlicher Temp. 6 Mol. NH_3 unter B. dieser Verb. A. STOCK u. B. HOFFMANN. Im NH_3-Strome nahmen 3.943 g P_2S_5 tiefgelbe Farbe an und erfuhren eine Gewichtsveränderung von 1.860 g, d. h. 6.15 Mol. NH_3. A. STOCK. — 2. In etwa 12 ccm verflüssigtes NH_3, welches nahe seinem Kp. ist, werden 3 g zerriebenes Sulfid als feiner Staubregen eingetragen; unter Erwärmung entsteht eine fast klare, gelb gefärbte Lsg., von welcher man das NH_3 verdampft. A. STOCK.

Gelbgefärbte Masse. A. STOCK u. B. HOFFMANN. Nach 1) anfangs weich, aber nach längerem Stehen erhärtend; nach 2) gelbgefärbte, plastische, im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe erhärtende Masse. In letzterem Falle waren einige Stellen heller gelblich-weiß gefärbt, weil trotz der schnellen Arbeitsweise bereits zum Teil Zers. eingetreten war. Sehr hygroskopisch. — Löst sich in k. W. mit gelber Farbe; die Lsg. scheidet bald S ab und riecht dann stark nach $(NH_4)_2S$. In der frischbereiteten Lsg. ist eine komplexe Sulfophosphorsäure enthalten, denn die Rkk. auf H_3PO_4 geben keine oder schwefelhaltige Ndd. A. STOCK. — Liefert beim Erhitzen als Endprodukt P_3N_5. A. STOCK u. B. HOFFMANN. Beim Erhitzen im Glührohre hinterbleibt ein unschmelzbares, graubraungefärbtes, lockeres Pulver, das nur noch sehr wenig S, aber viel N enthält. Im tiefen Vakuum bei 270° wird NPS erhalten. A. STOCK. — Nimmt beim Lösen in verflüssigtem NH_3 noch 1 Mol. NH_3 auf und spaltet sich dabei in $PS_3N_4H_{13}$ und $PS_2N_3H_8$, vgl. oben. A. STOCK u. B. HOFFMANN. Die Spaltung verläuft quantitativ; aus 0.57 g P_2S_5 wurden erhalten 0.46 g (ber. 0.50 g) $PS_3N_4H_{13}$ und 0.38 g (ber. 0.37 g) $PS_2N_3H_8$. A. STOCK.

Die zugehörende Säure, $P_2S_5N_2H_6$, existiert wahrscheinlich, ist aber in reinem Zustande nicht zu erhalten. — Erhitzt man die Imidotrithioorthophosphorsäure, s. S. 278, längere Zeit auf 210°, so besteht das hinterbleibende Prod. wohl größtenteils aus Pyrosäure. Der Gehalt an S und N stimmen einigermaßen auf die berechneten Zahlen; der an P blieb um etwa 2% gegenüber der Theorie zurück. In fl. NH_3 gebracht, löst sich der Körper zunächst zum größten Teile mit gelber Farbe auf. Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Lsg. unter gleichzeitiger Abscheidung einer farblosen Substanz. A. STOCK.

Die sich durch Austritt von H_2S von der hypothetischen Säure ableitende Verb. $P_2S_3N_2H_2$ bzw. $P_2S_3,2NH$ oder $S[PS(NH)_2]_2$ bildet sich wahrscheinlich als Zwischenprodukt beim Erhitzen von Imidotrithioorthophosphorsäure im Vakuum bei 200°. A. STOCK.

		A. STOCK
P	19.09	18.88
S	49.37	48.20
N	25.94	26.25
H	5.60	6.17
$S[P(SNH_4)_2)(NH)]_2$	100.00	99.50

E. *Thiophosphortriamid.* PSN_3H_6. — $SP(NH_2)_3$. — Wird neben NH_4Cl durch Überleiten von NH_3 über $PSCl_3$ gebildet, wobei man die sich bildende

feste Masse öfters zerkleinern, erhitzen und wieder der Einw. des NH_3 aussetzen muß, bis 60 % des $PSCl_3$ an NH_3 aufgenommen worden sind. H. SCHIFF (*Ann.* **101**, 303; *J. prakt. Chem.* **71**, 161; *C.-B.* **1857**, 362; *J. B.* **1857**, 99). CHEVRIER (*Compt. rend.* **66**, 748; *Z. Chem.* **1868**, 538; *C.-B.* **1868**, 557; *J. B.* **1868**, 191). Vgl. auch bei P, S, Cl. — Bleibt bei schnellem Auslaugen mit W. als gelbweiße, CHEVRIER, weiße, SCHIFF, amorphe Masse von D.[13] 1.7 zurück, welche sich erst bei über 200° unter Entw. von NH_4SH zersetzt und bei 240° noch 20 % S enthält. CHEVRIER. Nach SCHIFF wird durch Erhitzen bei Luftabschluß ein schwefelfreier Rückstand erhalten, wahrscheinlich Phospham (s. S. 206). — Wird durch W., besonders durch h., schnell unter Entw. von H_2S, SCHIFF, und B. von Ammoniumthioorthophosphat zersetzt. CHEVRIER. — Rauchende HNO_3 oxydiert heftig zu H_3PO_4 und H_2SO_4. — KOH entwickelt NH_3. — Swl. in A., Ae. und CS_2. CHEVRIER; SCHIFF.

				CHEVRIER	
P	31	27.93	27.21		
S	32	28.83	28.18		
3N	42	37.83			36.92
6H	6	5.41		5.02	
$SP(NH_2)_3$	111	100.00			

PHOSPHOR, SCHWEFEL, STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Übersicht: A. *Ammoniumthiooxyphosphite*, S. 282. — B. *Amidothiophosphorsäuren*, S. 283. — C. *Ammoniumoxythioorthophosphate*, S. 283. — D. $(NH_4)H_2PO_4,(NH_4)HSO_4$, S. 287.

A. *Ammoniumthiooxyphosphite.* — Formulierung nach den Originalangaben. — a) $2(NH_4)_2S,P_2O_3,3H_2S$ bzw. $2(NH_4)_2O,P_2OS_2,3H_2S$. — Die durch Einw. von NH_4SH auf P_4S_3 erhaltene Lsg., vgl. S. 258, verliert beim Eindampfen im Vakuum H_2S. Sehr häufig, besonders im Sommer, setzen sich ziemlich schnell Kristalle von dieser Zus. ab; geht bei Erhitzen in H_2S bei 100° in b) über. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **93**, 489; *J. B.* **1881**, 194).

b) $2(NH_4)_2S,P_2O_3,H_2S,H_2O$. — Durch Trocknen von a) bei 100° im H_2S-Strome. G. LEMOINE.

c) $2(NH_4)_2S,P_2O_3,2H_2O$ bzw. $2(NH_4)_2O,P_2OS_2,2H_2O$. — Bildet sich beim Eindampfen der Mutterlauge von b). G. LEMOINE.

d) $2(NH_4)_2S,P_2O_3,3H_2O$ bzw. $2(NH_4)_2O,P_2OS_2,3H_2O$. — Bringt man P_2S_3 im Überschusse zu auf 0° abgekühlter Lsg. von NH_4SH (50 g P_2S_3 und 230 g $(NH_4)_2S$ mit ungefähr 30 g NH_3), so scheidet sich zunächst $2(NH_4)_2O,P_2O_3,2H_2O$ und aus dessen Mutterlauge dieses Salz aus. Gibt mit $Pb(CH_3.COO)_2$ eine orangegelbgefärbte Fällung. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **98**, 47; *J. B.* **1884**, 362).

e) $2(NH_4)_2O,P_2O_3,H_2S,5H_2O$. — Beim Auflösen von d) in W. und Eindampfen der Lsg. im Vakuum erhalten. Liefert mit $Pb(CH_3.COO)_2$ einen gelblichweißen Niederschlag. G. LEMOINE.

Weiteres über hierher gehörende Verbb. vgl. Bd. II, 1, 411, 412 und diesen Bd., S. 258 bei P_4S_3.

	Berechnet	G. LEMOINE Gefunden	
P	18.4	21.9	
N	16.6	15.3	16.0
S	9.5	10.7	
H	8.3	7.95	

B. *Amidothioorthophosphorsäuren.* a) *Monoamidomonothioorthophosphorsäure.* PO_2SNH_4. — $SP(NH_2)(OH)_2$. — Durch Schütteln von mäßig verd. wss. NH_3 mit $PSCl_3$ wird eine saure Lsg. erhalten, welche NH_4Cl und diese Säure enthält, und aus welcher nach dem Neutralisieren Cd- und Pb-Salze Monoamidothiophosphate fällen. Die Salze der Erdalkalien, Erden, von Fe, Ni und Co fällen die neutralisierte Lsg. der Säure nicht; $HgCl_2$ fällt gelbes Sulfochlorid, bei einem Überschuß der Säure einen schwarzen Niederschlag. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, 1; *J. prakt. Chem.* **94**, 321; *Z. Chem.* **1865**, 185; *C.-B.* **1865**, 358; *J. B.* **1865**, 160).

b) *Diamidomonothioorthophosphorsäure.* $POSN_2H_5$. — $SP(NH_2)_2(OH)$. — Bildet sich 1. neben NH_4Cl bei der Einw. von gasförmigem NH_3 auf $PSCl_3$ und Auflösen der zusammengebackenen, weißen Masse in H_2O. GLADSTONE u. HOLMES. S. dagegen S. 281 und bei P, S und Cl. 2. Bei der Zers. des durch Einw. von NH_3 auf $PSFl_3$ gebildeten weißen festen Amides $SP(NH_2)_2Fl$ durch W. nach: $SP(NH_2)_2Fl + H_2O = HFl + SP(NH_2)_2(OH)$. T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* **55**, 306; *Chem. N.* **59**, 236; *C.-B.* **1889** II, 19; *Ber.* **23**, (1890) *Ref.* 7). — Die wss., sauer reagierende Lsg. zeigt weder die Rkk. des H_2S, noch die der H_3PO_4; sie scheidet nach dem Neutralisieren aus Lsgg. von Zn- und Cd-Salzen weiße, flockige, aus Ni-Salzen grünlichweiße, aus Co-Salzen bläulichweiße Ndd. aus, die sich in NH_3 und in Säuren lösen; sie fällt aus einer wss. Lsg. von $PbCl_2$ einen weißen, in verd. HNO_3 l. Nd., welcher sich beim Erhitzen mit W. schwärzt. Die neutralisierte wss. Lsg. fällt aus Lsgg. von Kupfersalzen einen gelblichweißen Nd., der sich beim Trocknen bräunt und sich in KCN, nicht aber in verdünnter Säure und NH_3 löst. Sie fällt aus den Lsgg. von $SnCl_2$ einen weißen, von $HgCl_2$ einen weißen, sich bald in gelbes Merkurisulfochlorid verwandelnden Nd.; sie fällt Lsgg. von Ba-, Ca-, Mg- und Al-Salzen, sowie von $FeCl_3$ nicht. — Die Metallsalze sersetzen sich beim Erhitzen unter Entw. von NH_3 und $(NH_4)_2S$. — Die aus dem Cu- oder Ag-Salz abgeschiedene wss. Lsg. der Säure zerlegt sich beim Einengen neben konz. H_2SO_4 unter Abscheidung von Schwefel. GLADSTONE u. HOLMES.

C. *Ammoniumoxythioorthophosphate.* a) *Monoammoniumthioorthophosphat.* α) *Primäres.* PO_3SNH_6. — 1) $(NH_4)H_2PO_3S$, vielleicht $OP(OH)_2(SNH_4)$. — Entsteht aus Imidotrithioorthophosphorsäure (vgl. S. 279) und W. nach: $NHP(SH)_3 + 3H_2O = OP(OH)_2(SNH_4) + 2H_2S$. — 5 g der freien Säure werden in 50 ccm W. geschüttet. Unter schwacher Erwärmung lösen sie sich bis auf eine kleine Trübung von S auf. Die Fl. wird klar filtriert und das entstandene Monothiophosphat mit A. gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in W. und Fällen mit A. wird das farblose Salz rein erhalten und schließlich im Vakuumexsikkator getrocknet. — Beim Erwärmen des Salzes entweicht H_2S und es bleibt Ammoniummetaphosphat zurück. — Gibt mit wasserfreiem NH_3 das Salz β). — Ob das NH_4 eine SH- oder eine OH-Gruppe neutralisiert, muß dahingestellt bleiben. A. STOCK (*Ber.* **39**, (1906) 1990). Nach C. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 99; *J. B.* **1885**, 437) bildet es sich in ähnlicher Weise wie das Na-Salz, vgl. Bd. II, 1, S. 412, läßt sich jedoch nicht in fester Form gewinnen. Bei der fortgesetzten Behandlung der Lsg. mit absol. A. scheiden sich immer nur ölige Fll. ab, in denen sowohl qualitativ wie quantitativ das Vorhandensein eines Monothiophosphates nachgewiesen werden kann, aus denen sich aber auch bei erniedrigter Temp. kein fester Körper ausscheidet. — Bildet mit NH_3 die Verb. β). A. STOCK.

2) $SP(OH)_2(ONH_4)$. — Bei der Einw. von P_2S_5 auf Acetoxim, vgl. S. 269. 10 g Acetoxim werden in 40 ccm CS_2 aufgelöst und 30 g P_2S_5 werden ebenfalls mit 40 ccm CS_2 versetzt, worauf man die erste Lsg. allmählich und unter häufigem Umschütteln zu der zweiten Mischung hinzufügt. Nach dem Aufhören der heftigen Rk. läßt man die Mischung abkühlen, zieht den zerriebenen Rückstand mit starkem A. aus und filtriert schnell. Beim Stehen wird die alkoh. Lsg. trüb infolge Ausscheidung von S; auch wird H_2S frei. Um die Zers. zu beschleunigen, wird die Lsg. zum Sieden erhitzt, wobei nach einigen Minuten Rk. eintritt, im Verlaufe welcher sich ein gelbgefärbter, kristallinischer Nd. unter Abgabe von viel H_2S ausscheidet. Die abgekühlte Lsg. wird schnell filtriert und das Filtrat wieder zum Sieden erhitzt, da zuweilen noch mehr von dem Nd. gebildet wird. Man zieht das Prod. mit k. W. aus und läßt die Lsg. über H_2SO_4 freiwillig verdunsten. Das alkoh. Filtrat wird ebenfalls über H_2SO_4 konzentriert, wodurch eine weitere Menge des kristallisierten Prod. erhalten wird; diese Kristalle sind infolge teilweiser Zers. immer mit etwas S verunreinigt. Sie werden schließlich mit CS_2 und Ae. ausgewaschen und bei 90° getrocknet. — Große, glasglänzende, völlig durchsichtige Prismen; wahrscheinlich monoklin. — Das

trockene Salz schmilzt bei 146° bis 150° und zerfällt unter B. von H_3PO_4, Schwefel und NH_3. — Ll. in W., wl. in A., unl. in Ae. und CS_2. — Besitzt saure Eigenschaften und macht aus Karbonaten CO_2 frei. Entwickelt mit KOH Ammoniak. Die wss. Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht. — HgO entzieht der wss. Lsg. sehr leicht den Schwefel; das Filtrat vom HgS zeigt die Rkk. der H_3PO_4. — $Pb(CH_3.COO)_2$ gibt einen weißen Nd., der beim Erwärmen schnell in PbS umgewandelt wird. — Verd. HNO_3 verursacht in einer h. Lsg. des Salzes augenblicklich Abscheidung von S und das Filtrat enthält H_3PO_4. F. D. DOGDE (*Ann.* **264**, 185; *C.-B.* **1891** II, 654).

	Berechnet für 1.	A. STOCK Gefunden	Berechnet für 2.	DODGE Gefunden
P	23.63	23.85	23.66	24.30
S	24.43	24.80	24.42	26.60
N	10.70	10.55	10.02	10.68
H	4.62	4.98	4.58	4.60

β) *Tertiäres.* $PO_3SN_3H_{12}$. — $(NH_4)_3PO_3S$. — Entsteht aus α, 1) unter Einw. von wasserfreiem NH_3. — In einem kleinen Einschlußrohre wird NH_3 über dem gut getrockneten primären Salze verflüssigt und das Rohr zugeschmolzen. Sobald das NH_3 Zimmertemperatur angenommen hat, zerfällt das Salz in ein lockeres, weißes Kristallpulver, welches beim Verdampfen des überschüssigen NH_3 zurückbleibt. — Im Vakuum über H_2SO_4, sowie bei schwachem Erhitzen werden die aufgenommenen Mol. NH_3 wieder abgegeben. 0.754 g gaben 0.597 g NH_3 (ber. 0.598 g). — Liefert mit Metallsalzlösungen dieselben Ndd., welche C. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 99) mit dem Natriummonothioorthophosphat (s. u.) erhalten hat. — Gef. N 25.85 %; ber. 25.48 %. — A. STOCK (*Ber.* **39**, (1906) 1990).

Die *freie Monothioorthophosphorsäure* wird aus den Salzen durch die schwächsten Säuren abgeschieden, zerfällt aber sofort nach: $SP(OH)_3 + H_2O = H_3PO_4 + H_2S$, WURTZ, oder in H_3PO_3 und Schwefel. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, (1872) 39). — Darst. des Natriumsalzes (vgl. auch Bd. II, 1, S. 412): 1. Man erwärmt $PSCl_3$ mit überschüssiger, mäßig konz. NaOH. Die Fl. gerät ins Sieden, so daß ein Teil des $PSCl_3$ überdestilliert. Nach beendeter Einw. läßt man erkalten; die Masse erstarrt zu Kristallen von $SP(ONa)_3$, die man durch Waschen mit wenig k. W. und Umkristallisieren von dem nach: $SPCl_3 + 6NaOH = SP(ONa)_3 + NaCl + 3H_2O$ gebildeten NaCl und von der überschüssigen NaOH befreit. WURTZ (*Compt. rend.* **24**, (1847) 288; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 472; *Ann.* **64**, (1847) 245; *J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 209; *J. B.* **1847/1848**, 362). — 2. $PSFl_3$ wirkt ebenso nach: $SPFl_3 + 6NaOH = SP(ONa)_3 + 3NaFl + 3H_2O$. T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* **55**, 306; *Chem. N.* **59**, 236; *C.-B.* **1889** II, 19; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 7). — 3. Aus 6 Mol. NaOH und 1 Mol. P_2S_5 nach C. KUBIERSCHKY (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 97; *J. B.* **1885**, 437). Vgl. auch Bd. II, 1, S. 412, ferner B. RATHKE (*Ber.* **11**, (1878) 962; *J. B.* **1878**, 346). — J, Br, Cl oder HNO_3 verwandeln nach WURTZ unter Abscheidung von S sofort in H_3PO_4 nach: $PS(ONa)_3 + H_2O + 2Cl = NaH_2PO_4 + 2NaCl + S$. — Jodlösung wird unter sofortiger Abscheidung von S entfärbt; die Salze werden durch Säuren unter Entw. von H_2S und Abscheidung von S zersetzt; $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ und $K_3Fe(CN)_6$ werden zum Teil bereits in der Kälte, immer aber beim Erwärmen unter Abscheidung von S zersetzt. C. KUBIERSCHKY. — Das Natriumsalz bildet mit Cd-, Cu-, Ag- und Merkurosalzen Ndd., die außer dem des Cd mehr oder weniger gefärbt sind und sich mehr oder weniger leicht zersetzen. Die Zers. findet teils sofort, teils nach kürzerem oder längerem Stehen, immer aber schnell beim Kochen und unter B. des betr. Metallsulfides statt. Wenig $HgCl_2$ bildet einen beim Kochen sich schwärzenden, viel $HgCl_2$ einen weißen Nd., der beim Kochen nicht verändert wird. — $MnSO_4$ gibt einen weißen, Ferrosalz einen schmutziggrünen Nd.; Ferrisalze bilden eine rote Fl., bei deren Kochen Abscheidung von S erfolgt; viel $FeCl_3$ gibt einen dunkelrotbraun gefärbten Nd. Zersetzt man die Lsg. eines Monothiophosphates, welche etwas Alkalisulfid enthält, mit einer geringen Menge von $FeCl_3$, so entsteht eine äußerst intensiv grüne Färbung, welche mehrere Tage unverändert bleibt. C. KUBIERSCHKY. — Das Co- und Ni-Salz wird beim Kochen geschwärzt. WURTZ. — $CoSO_4$ gibt einen blaugefärbten Nd., der im Überschusse des Monothiophosphats l. ist und beim Erhitzen schwarzes CoS liefert. $NiSO_4$ im Überschusse gibt einen hellgrüngefärbten Nd., wenig $NiSO_4$ eine blauviolettgefärbte Lsg. C. KUBIERSCHKY. —

Das Pb-Salz ist in frischem Zustande weiß, wird aber in wenigen Stunden unter Abscheidung von PbS schwarz. Wurtz. — Ca-, Ba- und Sr-Salz sind unl. Wurtz. C. Kubierschky.

b) *Triammoniumdithioorthophosphat.* $PO_2S_2N_3H_{12},2H_2O$. — $(NH_4)_3PO_2S_2,2H_2O$. — Nach Stock $OP(SNH_4)_2(ONH_4)$. — 1. Wss., etwa 6- bis 7%iges NH_3 wird unter Vermeidung von zu hoher Temp. so lange mit gepulvertem P_2S_5 versetzt, als noch eine merkliche Entw. von H_2S statthatt. Die etwas gelblich gefärbte Fl. wird soweit mit A. gemischt, daß sie eben noch klar bleibt, und dann mit A. überschichtet, worauf das Salz nach einiger Zeit auskristallisiert. C. Kubierschky (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 793). — 2. Die wss. Lsg. von Ammoniumimidotrithioorthophosphat, vgl. S. 279, wird mit A. bis zur beginnenden Trübung versetzt, durch Zusatz einiger Tropfen W. wieder geklärt und vorsichtig mit A. wieder überschichtet, 24 Stunden stehen gelassen. — 3. Bildet sich auch bei der Zers. von Triammoniumtrithioorthophosphat mit W. bei gewöhnlicher Temp. A. Stock (*Ber.* **39**, (1906) 1989). — Farblose feine, beim Liegen an der Luft etwas und zwar unter gleichzeitiger Abscheidung von S verwitternde Nadeln. C. Kubierschky. — Schöne, mehrere mm lange, farblose Kristalle. — Gibt mit $BaCl_2$ den charakteristischen Nd. von $P_2O_4S_4Ba_3,8H_2O$. Vgl. Bd. II, 2, S. 95. A. Stock.

Die *Dithioorthophosphorsäure* zerfällt beim Versuche, sie aus den Salzen freizumachen, unter Entw. von H_2S und Abscheidung von S. Das Natriumsalz $Na_3PS_2O_2,11H_2O$ bildet sich neben Mono- nnd Trithiophosphat bei Einw. von P_2S_5 auf NaOH, vgl. Bd. II, 1, S. 412. C. Kubierschky. Über das Ammoniumsalz s. oben, über das Kaliumsalz Bd. II, 1, S. 145. — Li-, Na-, K- und Ca-Salz sind l., Sr-Salz wl., Ba-Salz unl. — Auf Zusatz von Säuren tritt Zers. unter Entw. von H_2S und Abscheidung von S ein. — In den Lsgg. der Alkalisalze rufen Ba- und Sr-Salze weiße, schön seidenglänzende Ndd. hervor. C. Kubierschky; A. Stock. — Cd-, Cu-, Ag- und Merkurosalze geben Ndd., die außer dem des Cd mehr oder weniger gefärbt sind und sich sämtlich mehr oder weniger leicht zersetzen. Die Zers. findet teils sofort, teils nach kürzerem oder längerem Stehen, immer aber schnell beim Kochen und unter B. des entsprechenden Metallsulfides statt. Wenig $HgCl_2$ gibt einen beim Kochen sich schwärzenden, viel $HgCl_2$ einen weißen Nd., der sich beim Kochen nicht verändert. — Ein geringer Zusatz von $MnSO_4$ erzeugt eine grüne Färbung, die beim Schütteln der Fl. mit Luft dunkler wird; ein weiterer Zusatz gibt einen dunkelgrüngefärbten Nd., der beim Stehen allmählich weiß wird, bei erneutem Schütteln mit Luft wieder grün, beim Stehen wieder weiß. Die Erscheinung läßt sich mehrmals hintereinander hervorrufen. — Ferrosalze geben keinen Nd.; wenig Ferrisalz bildet eine rotgefärbte Fl., welche beim Kochen FeS abscheidet. — $CoSO_4$ erzeugt einen schmutziggrün gefärbten Nd., der sich im Überschusse des Dithiophosphates mit intensiv grüner Farbe löst; beim Erhitzen bildet sich CoS. — $NiSO_4$ im Überschuß ruft einen schmutzigblau gefärbten Nd., wenig $NiSO_4$ eine blauviolett gefärbte Lsg. hervor. — Jodlösung wird ohne Abscheidung von S entfärbt; $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ und $K_3Fe(CN)_6$ werden zum Teil bereits in der Kälte, immer aber beim Erwärmen unter Abscheidung von S reduziert. C. Kubierschky.

	Berechnet von A. Stock	C. Kubierschky Gefunden	A. Stock
P	14.24	14.75	13.57
S	29.49	29.04	27.65
N	19.28		19.30

Enthält etwas mehr als zwei Mol. Wasser. Stock.

c) *Triammoniumtrithioorthophosphat.* $POS_3N_3H_{12}$. — $(NH_4)_3POS_3$. — Nach Stock $OP(SNH_4)_3$. α) *Wasserfreies.* — Durch gemäßigte Einw. von W. auf $HNP(SNH_4)_3$, vgl. S. 279. — In 100 ccm absol. Ae. löst man 1 ccm W. auf, trägt 1 g feingepulvertes Triammoniumimidotrithioorthophosphat ein und schüttelt eine Stunde. Das Reaktionsprodukt wird durch Dekantieren mit absol. Ae. rein erhalten. A. Stock u. B. Hoffmann (*Ber.* **36**, (1903) 315); A. Stock (*Ber.* **39**, (1906) 1985). — Weißer flockiger Körper, der zuerst das Hydrat β) ist und die Zus. $OP(SNH_4)_3$ erst nach längerem Verweilen im Vakuumexsikkator zeigt. — KCl, NaCl, LiCl, $MgCl_2$ und $AlCl_3$ geben mit der wss. Lsg. keine Ndd.;

$ZnSO_4$, $CdSO_4$ und $MnCl_2$ rufen voluminöse, weiße Fällungen hervor. Das Cadmiumsalz hat die Zus. $Cd_3(POS_3)_2,H_2O$. $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $Bi(NO_3)_3$ bilden gelbe oder rötliche Thiophosphate, die beim Kochen in Sulfid übergehen. Das Bleisalz hat die Zus. $Pb_3(POS_3)_2$. $Cr_2(SO_4)_3$ und $CuSO_4$ veranlassen grünlich gefärbte, schleimige Fällungen; aus eiskalter, ammoniakalischer Ag-Lsg. fällt ein rostbrauner Nd., der sich bald schwärzt. — Wird durch fl. HCl zersetzt und bildet damit NH_4Cl und ein gelbes Öl, wahrscheinlich Pyrothiooxyphosphorsäure, $S[PO(SH)_2]_2$. oder ein Gemisch verschiedener Thiophosphorsäuren. (Es reagiert heftig mit W. und scheidet S ab, ist in CS_2 löslich und gibt mit fl. NH_3 ein Salz, welches in W. klar l. ist und die Reaktionen der Thiophosphate zeigt). Erwärmt man das Salz längere Zeit mit CS_2, den man zuvor in der Kälte mit HCl gesättigt hat, auf 80° bis 100°, so findet ebenfalls Rk. statt; es bildet sich dabei P_2S_5. Die Mutterlauge vom CS_2 hinterläßt beim Eindampfen einen schmierigen Rückstand. — Leichter noch als HCl wirkt wasserfreie HBr ein; nach 24- bis 28stündigem Extrahieren im Rückflußschießrohre scheidet sich ein gelbbraungefärbtes Öl aus, welches ein Gemenge von $PSBr_3$ und einem Thiosäurebromid, etwa $SPBr_2(SH)$, darstellt. Gef. 12.04 % P, 16.61 % S, 0.14 % H und 70.88 % Br, zusammen: 99.67 %. — Wird durch Überleiten von gut getrocknetem H_2S bei 175° unter Abspaltung von NH_3 in Monoammoniumdithiometaphosphat, vgl. u., übergeführt. — Zersetzt sich mit W. bei gewöhnlicher Temp. unter B. von Triammoniumdithioorthophosphat. A. Stock.

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — 1. Man schüttelt Ammoniumimidotrithioorthophosphat mit dem wasserhaltigen Ae. 12 Stunden, vgl. bei α), und beläßt den Körper nachher nur kurze Zeit zur Entfernung des Ae. im Vakuum. — 2. Wird auch erhalten, wenn man Triammoniumimidotrithioorthophosphat in W. löst und sofort mit A. fällt. Zur Darst. eignet sich dieses Verfahren nicht, weil die Ausbeute wegen der Löslichkeit des Thiophosphates in A. gering ist. — Kristalle. — Das Mol. H_2O wird im Vakuum über H_2SO_4 langsam wieder abgegeben. 2.860 g lieferten nach 48 stündigem Stehen im Vakuumexsikkator 2.616 g wasserfreies Salz; ber. 2.6000 g. Ist vielleicht $(HO)_2P(SNH_4)_3$. — A. Stock.

Die *Trithiophosphorsäure*, H_3PS_3O, läßt sich nicht aus den Salzen isolieren, zerfällt vielmehr sofort unter Abscheidung von S und Entwicklung von H_2S. C. Kubierschky. — Über $Na_3PS_3O,10H_2O$ vgl. Bd. II, 1, S. 413. Das sekundäre Natriumsalz, $O:P(SNa)_2(SH)$, entsteht durch Einw. von $NaOC_2H_5$ auf das tertiäre Ammoniumsalz, vgl. oben; es ist in W. und Methylalkohol ll. und zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung vom H_2S. A. Stock (*Ber.* **39**, 1985; *C.-B.* **1906** IIa, 404). — L. sind die Trithiophosphate vom Na, Ca und Sr, swl. oder unl. das Ba-Salz. Geben mit Lsgg. von Calcium- und Strontiumsalzen keinen, mit Ba-Salzen einen ähnlichen Nd. wie die Dithiophosphate. — Mit Cd-, Ag- und Merkurosalzen entstehen Ndd., die außer denen des Cd mehr oder weniger gefärbt sind und sich sämtlich mehr oder weniger zersetzen. Die Zers. findet teils sofort, teils nach kürzerem oder längerem Stehen, immer aber schnell beim Kochen statt und zwar immer unter B. des entsprechenden Metallsulfides. — Wenig $HgCl_2$ gibt einen gefärbten, beim Kochen in schwarzes Hg übergehenden Nd., viel $HgCl_2$ dagegen verursacht eine Fällung, die sich beim Kochen nicht verändert. — Wenig Ferrisalz gibt eine rot gefärbte Fl., die beim Erhitzen FeS abscheidet. — $CoSO_4$ ruft eine rote bis braune Färbung hervor; die Lsg. scheidet beim Erhitzen CoS ab. — Jodlösung wird ohne Abscheidung von Schwefel entfärbt; $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ und $K_3Fe(CN)_6$ werden zum Teil schon in der Kälte, immer aber beim Erwärmen unter Abscheidung von S reduziert. C. Kubierschky. — Vgl. auch die Reaktionen unter α).

	α)	A. Stock	
	Berechnet	Gefunden	
P	15.71	15.67	15.50
S	48.72	47.93	47.80
N	21.35	21.13	21.35
H	6.07	5.81	

	β)	A. Stock	
	Berechnet	Gefunden	
P	14.41	14.39	14.96
S	44.63	44.46	44.76
N	19.54	19.41	19.31
H	6.56	6.67	

D. *Monoammoniumdithiometaphosphat.* POS_2NH_4. — NH_4POS_2. — Entweder $OPS(SNH_4)$ oder $SPS(ONH_4)$. — Triammoniumtrithioorthophosphat, vgl. S. 285, wird unter Überleiten von gut getrocknetem H_2S auf 175° erhitzt, bis zwei aufeinander folgende Wägungen nur geringe Differenz ergeben. Bei etwa 130° beginnt die Abspaltung von NH_3 und das Salz färbt sich gelb. 2.482 g Trithiophosphat wogen, 5 Tage lang erhitzt, noch 1.825 g (ber. 1.839 g). — In der Kälte hellgelb, in der Wärme dunkelgelb gefärbt. Wird durch W. unter Entw. von H_2S zersetzt. A. Stock (*Ber.* **39**, 1989; *C.-B.* **1906** IIa, 404).

	Berechnet	A. Stock Gefunden
P	21.2	20.8
S	54.8	55.2
N	9.6	10.4

E. $(NH_4)H_2PO_4,(NH_4)HSO_4$. — 1. Aus 2 Mol. $(NH_4)H_2PO_4$ und 1 Mol. H_2SO_4. — Weiße, prismatische Kristalle. C. Friedheim (*Z. anorg. Chem.* **6**, 293.) — 2. Durch Einrühren äquivalenter Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ in verdünnte H_3PO_4 und Eindampfen bis zu 140° nach: $(NH_4)_2SO_4 + H_3PO_4 = (NH_4)H_2PO_4,(NH_4)HSO_4$. — Trockene, pulverisierbare, für Mischungen mit Thomasmehl, Staubkalk usw. geeignete Masse. Th. Meyer (*Z. angew. Chem.* **4**, 478; **18**, 1382; *C.-B.* **1891** II, 673; **1905** II, 994). — Beim Umkristallisieren entsteht 1. die unveränderte Verb.; 2. bei sehr starker Konzentration der Mutterlauge $(NH_4)_2SO_4$ und es hinterbleibt reine H_3PO_4. C. Friedheim.

		C. Friedheim	
$2(NH_4)_2O$	22.60	22.77	
P_2O_5	30.88	31.21	31.10
$2SO_3$	34.79	35.45	34.88
$3H_2O$	11.73		
$2[(NH_4)H_2PO_4,(NH_4)HSO_4]$	100.00		

PHOSPHOR UND SELEN.

Berzelius. *Schw.* **23**, (1818) 309 u. 430; **34**, (1822) 79; *Pogg.* **7**, (1826) 242; **8**, (1826) 423.
O. Hahn. *J. prakt. Chem.* **93**, (1864) 430; *C.-B.* **1865**, 376; *J. B.* **1864**, 134.
Rathke. *Ann.* **152**, (1869) 210.
W. Muthmann u. A. Clever. *Z. anorg. Chem.* **13**, (1897) 191; *C.-B.* **1896** II, 1079.
Julius Meyer. *Z. anorg. Chem.* **30**, 258; *C.-B.* **1902** I, 1042; *Habilitationsschrift, Breslau* **1903**; *C.-B.* **1903** II, 481.
R. F. Weinland u. G. Barttlingck. *Ber.* **36**, 1397; *C.-B.* **1903** I, 1400.

A. *Phosphorselenide.* a) *Allgemeines.* — Beide Stoffe sind bei dem F. des P nach allen Verhältnissen mischbar. P mit viel Se verbunden stellt eine dunkelbraune, glänzende, leicht schmelzbare Masse von muscheligem Bruche dar; aus einer Verb. mit überschüssigem P entwickelt sich dieser bei der Dest. in Verb. mit wenig Se in roten durchscheinenden Tropfen, die nach dem Erkalten eine bräunlichgelbe Farbe und kristallinisches Gefüge erhalten. Erwärmtes W. enthält nach der Berührung mit Phosphorselenid etwas H_2Se; das Prod. löst sich in erhitzter wss. KOH zu K_2Se und K_3PO_4 auf. Berzelius. — Mit geringen Mengen Se erhält man nach J. Meyer Prodd., welche bei niederer Temp. wie gewöhnlicher P schmelzen, zum Teil sogar fl. sind:

P	4.4	4.4	4.4	4.4
Se	0.5	1.0	2.0	3.0
F.	+35°	+27°	+9°	−7°

b) P_4Se. — Man schmilzt in einer von O freien Atm. 4 At. P und 1 At. Se zusammen und preßt das Prod. zur Entfernung des beigemengten roten P unter W. durch feine Leinwand oder destilliert davon ab. O. Hahn. — Läßt sich nicht aus rotem P und Se gewinnen; man muß stets von der gewöhnlichen

Modifikation ausgehen und den P in einer sauersofffreien Atm. mit der ber. Menge Se bei gelinder Wärme zusammenschmelzen. Falls man frisch gefälltes rotes Se, welches mehrere Tage über H_2SO_4 getrocknet worden ist, anwendet, entweichen aus dem Schmelzprodukt stets PH_3 und H_2Se; daher scheint sich das angewandte kristallinische Se in geschmolzenem P etwas schwieriger zu lösen. J. MEYER. — Dicke, ölige, schön dunkelgelbgefärbte, am Glase nicht haftende Fl. von widrigem Geruche nach P_2O_3 und H_2Se. O. HAHN. — Riecht unangenehm nach Verbb. des P und nach H_2Se und überzieht sich schnell mit Zersetzungsprodukten, wenn es sich nicht freiwillig entzündet. Eine Bestimmung der Mol.-Gew. ist daher nicht ausführbar. J. MEYER. — Erstarrt unterhalb —12° zu einer kristallinischen Masse. Schmilzt bei —7°. Verflüchtigt sich beim Erhitzen mit farblosen Dämpfen. O. HAHN. — Beim Erhitzen geht nur reiner P über, während eine an Se reichere Schmelze zurückbleibt. J. MEYER. — Entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit leuchtender Flamme und weißem Rauche. O. HAHN. J. MEYER. — Ll. in CS_2; Ae. und A. werden, ohne es zu lösen, durch P_4Se verändert. — Läßt sich unter luftfreiem W. einige Zeit aufbewahren; oxydiert sich unter lufthaltigem schnell, überzieht sich mit einer undurchsichtigen Rinde und gibt an das Wasser H_3PO_4 und eine Verb. des Se ab, aus der H_2SO_3 Selen fällt. — Rote rauchende HNO_3 entzündet ihn augenblicklich. — K. wss. Alkalien wirken nicht ein, kochende zersetzen unter B. von PH_3, Alkaliphosphit und -selenit und dem betr. Alkaliselenid. — In Metallsalzlösungen überzieht sich P_4Se allmählich, schneller beim Kochen mit einer Rinde des entsprechenden Metallphosphides und -selenides. O. HAHN.

Ist keine Verb., sondern ein Gemisch beider Elemente. J. MEYER.

c) P_2Se. — Bei gelindem Erwärmen von 2 At. P und 1 At. Se in einer Atm. von H vereinigen sich beide unter schwacher Feuererscheinung. Ein Teil der entstandenen Verb. sublimiert, während der größere Teil sofort erstarrt. Unter sd. W. vereinigen sich Se und P nicht, bewirken aber heftige Entw. von PH_3 und H_2Se. O. HAHN. — Eine Feuererscheinung tritt nicht auf. J. MEYER. — Bei gewöhnlicher Temp. feste, schön hellrot, in dünnen Schichten rotgelb gefärbte, in Pulverform dem gefällten Sb_2S_3 ähnliche Masse von muscheligem, wenig glänzendem Bruche. Rötet beim Befeuchten Lackmus und riecht schwach nach H_2Se. O. HAHN — Riecht unangenehm nach Verbb. des P und H_2Se. J. MEYER. — An trockener Luft beständig, an feuchter Luft entwickelt es H_2Se, während der Phosphor sich oxydiert. Ist gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich und überzieht sich schnell mit Zersetzungsprodukten, wenn es sich nicht freiwillig entzündet. Sublimiert beim Erhitzen und brennt beim Anzünden mit stark leuchtender Flamme und rotem Rauche. O. HAHN. — Es ist nicht möglich, ein Reaktionsprodukt zu sublimieren; bei starkem Erhitzen beschlagen sich die Wände höchstens mit etwas Se, während P abdestilliert. Beim Erhitzen in CO_2 unter gewöhnlichem Drucke geht erst etwas mit Se verunreinigter Phosphor über, dann folgen schwere dunkelrotgefärbte Dämpfe von P_4Se_3. J. MEYER. — CS_2 entzieht wechselnde Mengen von P; A. und Ae. lösen nicht. Sd. KOH zersetzt unter Entw. von PH_3 und hinterläßt einen roten, P und Se enthaltenden Rückstand. — Alkalikarbonate hinterlassen einen größeren Rückstand. — In Metallsalzlösungen bedeckt sich P_2Se schnell mit einem schwarzen Überzuge, entweder einem Gemenge von Metallphosphid und -selenid oder vielleicht einer Verb. O. HAHN.

Vereinigt sich mit Metalleseleniden bei mäßigem Erwärmen, mit PbSe schon beim Zusammenreiben, unter schwacher Verpuffung zu Metallphosphorseleniden; vgl. z. B. das Kaliumsalz KSeP, Bd. II, 1, S. 146 und bei den einzelnen Metallen.

Ist keine chemische Verb., sondern ein Gemisch von P und Se und bildet auch keine Verbb. J. Meyer.

a) P_4Se_3. — 1. Bei der Dest. von P_2Se. — 2. Beim starken Erhitzen von P und Se. — 3. Beim Zusammenschmelzen der Komponenten in den berechneten Verhältnissen. Man kann hierbei ebensogut von rotem, wie von gewöhnlichem P ausgehen und reinigt das Produkt durch Destillation. — 4. Bei der Zerlegung von P_2Se_3 durch Dest. geht P_4Se_3 über, während wahrscheinlich P_2Se_5 zurückbleibt. — Die nach 1) bis 4) erhaltenen schweren, dunkelrot gefärbten Dämpfe kondensieren sich leicht zu öligen Tropfen, welche zu einer rotgefärbten Masse erstarren. Aus CS_2 orangerotgefärbte Kristalle. Siedet zwischen 360° und 400°. — Riecht in ganz widerwärtiger Weise nach PH_3 und H_2Se. — An der Luft — und vielleicht auch unter dem Einflusse des Lichtes — überzieht sich P_4Se_3 schnell mit einem gelben Hauche, welcher wahrscheinlich aus ganz fein verteiltem Se besteht. — Ist gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich. — Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt unter Ausstoßen eines weißen aus P_2O_5 und etwas SeO_2 bestehenden Rauches. — L. in CCl_4; wl. in CS_2; kann aus diesem aber unter Druck umkristallisiert werden; die Lsg. wird an der Luft gelb und scheidet Se aus. Bei der Einw. von konz. KOH entweicht unter Schäumen reichlich PH_3, während eine dunkelrotgefärbte Lsg. von Kaliumpolyselenid und von KH_2PO_2 zurückbleibt, die an der Luft bald rotes Se absetzt. J. Meyer.

		J. Meyer			
		1)	3)		4)
4P	34.35	36.02	36.17	35.28	33.41
3Se	65.65	63.98	63.83	64.72	66.59
P_4Se_3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

e) P_2Se_3. — Man erwärmt in sauerstofffreier Atm. 2 At. P mit 3 At. Se, wobei sie sich unter starker Wärmeentwicklung vereinigen. Nicht durch Dest. einer Mischung von Se und den Verbb. von Metallseleniden mit P_2Se zu erhalten, da auch die leichter zersetzbaren dieser Verbb. das Phosphorselenid nicht vor der Verflüchtigung des Se abgeben. O. Hahn. W. Muthmann u. A. Clever. — Dunkelrubinrote, in dünnen Schichten hellrote Masse, gepulvert vom Aussehen des roten Phosphors. — Unveränderlich an trockener Luft; oxydiert sich an feuchter Luft langsam. O. Hahn. An der Luft nicht vollkommen beständig; zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an unter B. von Selenwasserstoff und H_3PO_3. Muthmann u. Clever. Unl. in A., Ae. und CS_2. Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit schwacher Flamme und rotem Rauche. — Destilliert in einer sauerstofffreien Atm. leicht in gelben Dämpfen, welche sich je nach ihrer Dicke zu hellgelb bis tiefdunkelrotgefärbten Anflügen verdichten. O. Hahn. Wird beim Erhitzen in P_4Se_3 und wahrscheinlich in P_2Se_5 zerlegt. J. Meyer. Entwickelt beim Kochen mit W. schwach H_2Se. Löst sich schon in der Kälte leicht in wss. Alkalilaugen, schwieriger in wss. Lsgg. von Alkalikarbonaten. Die Lsg. bleibt auf Zusatz von Säure bei schwacher Entw. von H_2Se klar und gibt dann mit H_2SO_3 einen orangerotgefärbten, Se und P enthaltenden Nd.; aus der zuvor gekochten, angesäuerten Lsg. fällt H_2SO_3 nur Selen. O. Hahn.

Bildet mit KOH das Salz: $K_2HPSe_3,2.5H_2O$, mit K_2S das Salz $2K_2S, P_2Se_3,5H_2O$, und mit NaOH das Salz $Na_3PSe_3O,10H_2O$. Muthmann u. Clever. Vgl. Bd. II, 1, S. 146, 147, 413. — Verbindet sich mit den Metallseleniden auf nassem, und besser auf trockenem Wege zu Metallphosphorseleniden vgl. z. B. $2K_2Se, P_2Se_3$, Bd. II, 1, 146 und bei den verschiedenen Metallen.

f) P_2Se_5. — 1. Man erhitzt 2 At. roten P mit 5 At. Se im CO_2-Strome bis zum Schmelzen. BOGEN (*Ann.* **124**, (1862) 57; *C.-B.* **1863**, 64; *J. B.* **1862**, 403). — Die Rk. geht in einem kleinen Glaskolben ganz ruhig und ohne nennenswerten Verlust vor sich. Nach dem Erkalten wird das Kölbchen zerschlagen und schnell mit den noch anhängenden Glasteilchen, welche der Masse ungemein fest anhaften, fein gepulvert und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Sind die Materialien nicht scharf getrocknet, so entweicht bei der Darst. eine große Menge von H_2Se, und dieser ist noch wahrzunehmen, wenn die beiden Komponenten mehrere Stunden bei 100° getrocknet sind. MUTHMANN u. CLEVER. — 2. Man vermischt 5 At. durch Fällung erhaltenes Se sorgfältig mit 2 At. geschmolzenem P und erwärmt bis zur Vereinigung, welche unter schwacher Verpuffung erfolgt. Mit dichtem Se gelingt die Darst. nicht. O. HAHN. — 3. H_2Se reagiert im trockenen Zustande mit $POCl_3$ bei gewöhnlicher Temp. gar nicht, bei 100° nur sehr langsam und selbst bei achttägigem Erhitzen nur teilweise nach: $4POCl_3 + 5H_2Se = 10HCl + P_2Se_5 + 2PO_2Cl$. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 153; *C.-B.* **1897** I, 453). — 4. Bildet sich höchstwahrscheinlich bei der Dest. von P_2Se_3. J. MEYER. — Dunkelrot bis schwarz gefärbte, glasige Masse. O. HAHN. Kristallisiert aus CCl_4 in schwarzen Nadeln. RATHKE (*Ann.* **152**, 181; *Z. Chem.* **1869**, 720; *J. B.* **1869**, 209). — Leicht bewegliche, tiefschwarze, bald zu einer obsidianartigen Masse erstarrende Flüssigkeit. J. MEYER. — Braunschwarz gefärbte Masse. A. BESSON. — Auch an feuchter Luft beständig. O. HAHN. Ist an der Luft nicht vollkommen beständig; die gepulverte Masse riecht stets nach H_2Se und zieht schnell unter B. von H_2Se und H_3PO_4 Feuchtigkeit an. MUTHMANN u. CLEVER. — Unl. in CS_2. O. HAHN. — Löst sich beim Erhitzen in CCl_4 und kristallisiert beim Erkalten wieder aus. RATHKE. — Brennt, an der Luft entzündet, mit dickem, rotem Rauche unter Hinterlassung von viel Selen. O. HAHN. — Bei der Dest. gehen zuerst an P reichere Prodd., dann Dämpfe von Se über. O. HAHN; BOGEN. — Zersetzt sich mit H_2O-Dampf oder mit sd. W. langsam zu H_2Se und H_3PO_4. RATHKE. — Zersetzt sich mit konz. KOH leicht unter B. von K_3PO_4 und K_2Se nach: $P_2Se_5 + 16KOH = 2K_3PO_4 + 5K_2Se + 8H_2O$. RATHKE. Bildet mit wss. KOH das Salz $K_2HPSe_3,2.5H_2O$. Vgl. Bd. II, 1, 146. $Na_3PSe_3O,10H_2O$, vgl. Bd. II, 1, S. 413, bildet sich beim Auflösen von P_2Se_3 in NaOH. MUTHMANN u. CLEVER. — Über das Verhalten gegen K_2S vgl. unter III). — Bildet beim Erwärmen mit absol. A. unter reichlicher Entw. von (H-haltigem) H_2Se Diselenophosphorsäureäthylester und Diäthyldiselenophosphorsäure nach: $P_2Se_5 + 5C_2H_5.OH = H_2Se + H_2O + (C_2H_5)_3O_2Se.PSe + (C_2H_5)_2H.O_2Se.PSe$. BOGEN; vgl. auch CARIUS u. BOGEN (*Ann.* **124**, (1862) 57; *C.-B.* **1863**, 64; *J. B.* **1862**, 403). — Trockener CCl_4 wirkt auch bei 200° nicht zersetzend ein; feuchter CCl_4 bildet CSe_2 (s. dieses). RATHKE. — Einw. auf Acetonylaceton: C. PAAL (*Ber.* **18**, 2255; *J. B.* **1885**, 1633).

Bildet Verbb. mit Metallseleniden, welche nur durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Metallselenid mit 1 Mol. P_2Se_5 erhalten werden. Ein Überschuß des letzteren bleibt unverbunden; der Se-Gehalt der Base verhält sich also zu dem der Säure immer wie 2 : 5. O. HAHN. Die K-, wie die Na-Verb. ist dunkelrot gefärbt, zerfließlich, stets widerlich nach H_2Se riechend und äußerst leicht, auch durch A. und Ae. sofort, zersetzbar. Das hellziegelrotgefärbte Ba-Salz ist etwas beständiger, zersetzt sich aber ebenfalls augenblicklich an feuchter Luft und mit Wasser. O. HAHN. — Vgl. ferner bei den einzelnen Metallen.

		A. BESSON
2P	13.49	13.31
5Se	86.50	85.79
	99.99	99.10

B. *Ammoniumselenatmonophosphat.* $2(NH_4)_2O,P_2O_5,2SeO_3,3H_2O$. — Wie das entsprechende Kaliumsalz. Vgl. Bd. II, 1, S. 146. R. F. WEINLAND u. G. BARTTLINGCK.

		WEINLAND u. BARTTLINGCK
$(NH_4)_2O$	18.81	18.79
P_2O_5	25.62	25.73
SeO_3	45.82	45.41
H_2O	9.75	
$2(NH_4)_2O,P_2O_5,2SeO_3,3H_2O$	100.00	

C. *Phosphorsulfoselenide.* a) P_4S_2Se. — Durch Zusammenschmelzen von rotem P mit Se und S in den berechneten Verhältnissen. — Riecht etwas nach H_2S, ist aber sonst kaum von P_4Se_3 zu unterscheiden. — F. 190° bis 200°. J. MEYER.

b) P_4SSe_3. — Wie a). F. 225° bis 230°. J. MEYER.

Das Kaliumsalz einer Sulfoselenphosphorigen Säure, $2K_2S,P_2Se_3,5H_2O$, vgl. Bd. II, 1, S. 146, bildet sich beim Auflösen von P_2Se_3 in K_2S. MUTHMANN u. CLEVER.

PHOSPHOR UND FLUOR.

HUMPHRY DAVY. *Phil. Trans.* **98**, (1808) 43.

DUMAS. *Ann. Chim. Phys.* **31**, (1826) 433; *J. Pharm.* [2] **2**, (1826/27) 297; *Ann. min.* [2] **1**, (1827) 112; *Berzelius Jahresber.* **7**, 111.

THORPE. *Proc. Roy. Soc.* **25**, (1877) 122; *Ann.* **182**, (1876) 201; *J. B.* **1876**, 207.

HENRI MOISSAN. *Compt. rend.* **99**, 655 u. 970, *J. B.* **1884**, 272 u. 360; *J. prakt. Chem.* [2] **30**, 142; *Ber.* **17**, (1884) Ref. 562; *J. Pharm.* **10**, (1884) 187. — *Compt. rend.* **100**, 272 u. 1348; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 433 u. 468; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, 2; *J. B.* **1885**, 440; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 98. — *Compt. rend.* **101**, 1490; *J. B.* **1885**, 442; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 51. — *Compt. rend.* **102**, 763 u. 1245; *Ber.* **19**, Ref. 286 u. 481; *C.-B.* **1886**, 355; *J. B.* **1886**, 363. — *Compt. rend.* **103**, (1886) 1257; *Ber.* **20**, (1887) Ref. 41; *J. B.* **1886**, 362. — *Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, (1890) 286; *C.-B.* **1890** I, 417. — *Bull. soc. chim.* [3] **4**, 260; *Ber.* **23**, Ref. 681; *C.-B.* **1890** II, 617. — *Bull. soc. chim.* [3] **5**, 454, 458 u. 880: *C.-B.* **1891** I, 913 u. 1050; **1891** II, 245; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 387 u. 854. — *Compt. rend.* **138**, 789; *C.-B.* **1904** I, 1192. — *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 1004; *C.-B.* **1904** II, 1368. — *Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, 84; *C.-B.* **1906** IIa, 404, — *Das Fluor und seine Verbindungen* (autorisierte deutsche Ausgabe, übersetzt von THEODOR ZETTEL, Berlin **1900**).

I. *Phosphorfluoride.* A. *Allgemeines.* a) *Ältere Angaben.* — Nach DAVY u. DUMAS wird durch Dest. von $PbFl_2$ oder $HgFl_2$ mit P eine, dem PCl_3 entsprechende, farblose, sehr stark rauchende Fl. erhalten. — Nach GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* **2**, 1; *Ann. Chim.* **69**, (1809) 204; *N. Gehl* **8**, 485; *Gilb.* **32**, (1809) 1) werden Metallfluoride durch Glühen mit P nicht zersetzt außer bei Ggw. von SiO_2. — Als PFAUNDLER (*Ber. Wien. Akad.* **46**, (1863) 258; *Z. Chem.* **1862**, 698 u. 725; *J. B.* **1862**, 86) ein Gemenge von $PbFl_2$ mit rotem P in einer Glasretorte erhitzte, zeigte sich nur an den Berührungsstellen des Glases Ätzung und Zers.; der größte Teil des P destillierte unverändert ab. In einer Glasröhre glühendes $PbFl_2$ wurde im Dampfe von P zu Metall reduziert und aus der stark angeätzten Röhre entwichen geringe Mengen sauer reagierender, bei —20° nicht kondensierbarer Dämpfe. — Geschmolzenes AgFl bildet im PCl_5-Dampfe AgCl und vielleicht eine Fluorverbindung des P, doch wird das auftretende Gas sogleich vom Glase zersetzt. PFAUNDLER. — Phosphorfluorid ist unter gewöhnlichem Drucke und bei gewöhnlicher Temp. ein Gas. E. MAC IVOR (*Chem. N.* **32**, 258; *J. B.* **1875**, 179).

b) Sobald Fl mit P in Berührung kommt, tritt eine lebhafte Feuererscheinung ein. Bringt man ein Stückchen trockenen, gewöhnlichen P in ein Flußspatrohr, durch welches ein lebhafter Strom von Fl hindurchgeht, so entsteht PFl_5; wenn dagegen P im Überschusse vorhanden ist, so entweicht ein Gasgemenge, welches PFl_3 enthält. Die Einw. von Fl auf P verläuft daher derjenigen von Cl nicht ganz analog. — Roter P wird bei gewöhnlicher Temp. von Fl ebenso heftig angegriffen wie gewöhnlicher. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbindungen*).

B. PFl_3. *Phosphortrifluorid.* a) *Bildung.* — 1. Beim Erhitzen eines aus gleichen Teilen bestehenden Gemenges von $PbFl_2$ und Kupferphosphid auf dunkle Rotglut. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 434). — Bringt man auf den Boden eines Glasrohres ein Stück gewöhnlichen P, den man mit gepulvertem $PbFl_2$ bedeckt, und erhitzt man das Gemenge, so entwickelt sich ein Gas, welches beim Zusammenbringen mit W. sein Vol. schnell vermindert und gleichzeitig gelatinöses SiO_2 abscheidet, wodurch die Anwesenheit von $SiFl_4$ bewiesen wird. Das übrigbleibende Gas wird von W. nur sehr langsam absorbiert, von KOH oder oxydierenden Agentien, wie $K_2Cr_2O_7$ oder $KMnO_4$, dagegen sofort zersetzt; wenn der P nicht ganz trocken ist, entwickelt sich gleichzeitig auch ein wenig HFl. — Beim Erhitzen von $PbFl_2$ mit vollständig trockenem roten P, wobei weder SiO_2, noch Silikate zugegen sein dürfen, ist die Gasentwicklung nicht so regelmäßig und reichlich, wie bei der Verwendung von Kupferphosphid. In dem Augenblicke, in welchem der rote P in gewöhnlichen übergeht, tritt die Zers. plötzlich ein; die Phosphordämpfe kondensieren sich infolgedessen in den Gasrohren und können daher nicht mehr mit dem überschüssigen $PbFl_2$ in Rk. treten. H. MOISSAN. — 2. Bei der Einw. von $AsFl_3$ auf PCl_3. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **100**, (1885) 272; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 440). — 3. Durch Erhitzen eines Gemenges von PBr_3 und $ZnFl_2$ nach: $3ZnFl_2 + 2PBr_3 = 2PFl_3 + 3ZnBr_2$. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 146; *Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, (1890) 286). Auch auf $PbFl_2$ reagiert das PBr_3, wenn auch langsamer; ebenso kann die B. von PFl_3 noch mit PCl_3 und $ZnFl_2$ bewerkstelligt werden. H. MOISSAN. — 4. Bei der Einw. von PCl_3 auf $PbFl_2$. GUNTZ (*Compt. rend.* **103**, 58; *J. B.* **1886**, 364). — 5. Beim gelinden Erhitzen von AgFl mit PCl_3 in einem Metallapparate nach: $PCl_3 + 3AgFl = PFl_3 + 3AgCl$. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 147). — 6. Bei der Einw. sehr starker Induktionsfunken auf absol. reines und trockenes PFl_5 nach: $PFl_5 = PFl_3 + Fl_2$. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **103**, (1886) 1257; *Das Fluor und seine Verbb.*, S. 21). — 7. Aus PFl_3Cl_2 durch Erwärmen mit H auf 250°, oder mit Metallen (Mg, Al, Fe, Ni, Pb, Sn oder Hg) auf 180°, oder (neben PCl_3) beim Erwärmen mit P auf 120°. POULENC (*Compt. rend.* **113**, 75; *Ber.* **24**, Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 558; *C.-B.* **1892** I, 146). MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 165). — 8. Bei der Darst. von Fe, Mn oder Ferromangan durch Elektrolyse von Lsgg. der Oxyde des Fe oder Mn oder deren Gemische in geschmolzenem $CaFl_2$ wirkt das Fl auf die Kohle unter B. von CFl_4 und dieses wieder auf freien P oder auf Phosphide unter B. von PFl_3 nach: $2P_2Mn_3 + 3Mn + 3CFl_4 = 3Mn_3C + 4PFl_3$. ALBERT SIMON (*D. R.-P.* 131414 (1900); *C.-B.* **1902** II, 82).

b) *Darstellung.* — 1. Man bringt gleiche Teile $PbFl_2$ und Kupferphosphid in ein Messingrohr von 2 cm Durchmesser und etwa 25 cm Länge, welches auf einer Seite verschlossen und auf der anderen Seite an der Öffnung abgefeilt und mit einem Korkstopfen versehen ist. Dieser trägt in einer Bohrung ein Gasentbindungsrohr aus Pb, welches dazu dient, das Gas in eine kleine gläserne Gaswaschflasche, die nur einige ccm W. enthalten darf, zu leiten. Auf diese Weise werden eventuell entstandene Spuren von HFl oder PFl_5 zurückgehalten. Von hier aus gelangt das Gas durch Glasröhren in eine kleine, mit H_2SO_4 beschickte Waschflasche und hierauf in ein Rohr, welches mit H_2SO_4 getränkten Bimsstein enthält, welcher bei jedem Versuche erneuert werden muß. Man fängt das Gas über trockenem Hg auf. — Es empfiehlt sich, an dem oberen Teile des Messingrohres eine von k. W. durchflossene Kühlschlange aus Bleirohr anzubringen, damit der Kork nicht verbrennt; es könnte sonst eine kleine Menge Wasserdampf entstehen, der auf das PFl_3 zersetzend einwirken würde. Das Messingrohr, der Stopfen und das Bleirohr müssen mit aller Sorgfalt getrocknet werden. Die Wahl des Messingrohres erfolgte deshalb, weil mit demselben die besten Resultate erhalten wurden; bei der Zers. des Kupferphosphids durch $PbFl_2$ in eisernen Röhren zeigt sich

der Übelstand, daß diese Rohre beim Erhitzen H hindurchlassen, welcher beim Zusammenbringen mit $PbFl_2$ bedeutende Mengen von HFl erzeugt. — Trotz aller bei den Versuchen angewandten Sorgfalt entstanden immer sehr kleine Mengen von HFl und PFl_5, wodurch die oben erwähnte Waschflasche notwendig wurde. — In einem Glasrohre, überhaupt in einem SiO_2-haltigen Gefäße darf das Gemenge von $PbFl_2$ und Kupferphosphid niemals erhitzt werden, sonst entsteht immer in reichlichem Maße $SiFl_4$. — Man verwendet am besten gleiche Teile $PbFl_2$ und Kupferphosphid (über dessen Darst. vgl. Bd. V, 1); man erhält allerdings noch dasselbe Gas, auch wenn man weniger Kupferphosphid nimmt, aber in viel geringerer Ausbeute. Sogar aus einem Gemenge von 2 g Kupferphosphid und 15 g $PbFl_2$, also bei einem großen Überschusse des letzteren, wird immer ein Gas erhalten, welches nach dem Waschen mit W. und Trocknen mit H_2SO_4 die Eigenschaften von PFl_3 zeigt. In dem ungereinigten Gase war nur eine geringe Menge, höchstens 2%, PFl_5 enthalten. — Bei dieser Darstellungsmethode zersetzt sich das Kupferphosphid bei dunkler Rotglut langsam und gibt kontinuierlich Phosphor ab, welcher auf das $PbFl_2$ einwirkt, wobei eine regelmäßige Entwicklung von gasförmigem PFl_3 eintritt; in dem Messingrohre bleibt nach Beendigung des Versuches ein Gemenge von $PbFl_2$ und einem Kupferphosphid mit geringerem Gehalte an P zurück. H. Moissan (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 434). — 2. Man läßt $AsFl_3$ aus einem Tropftrichter langsam zu dem in einem kleinen Glaskölbchen befindlichen PCl_3 hinzutropfen. Jede Spur von Feuchtigkeit ist mit größter Sorgfalt auszuschließen. Sofort entweicht unter Erwärmung ein Gas, welches man durch eine mit W., dann durch eine mit konz. H_2SO_4 gefüllte Waschflasche, darauf durch ein mit konz. H_2SO_4 und Bimsstein beschicktes U-Rohr leitet und über Hg in vorher getrockneten Glasgefäßen auffängt. — Man kann das entweichende Gas auch direkt aus dem Apparat durch ein langes, auf -15^0 abgekühltes Rohr leiten und über Hg auffangen; so enthält es aber noch eine kleine Menge von Dämpfen von PCl_3 und $AsFl_3$ und wirkt daher auf Hg ein. Zur Reinigung wird es mit wenigen ccm W., welches die Verunreinigungen sofort zerstört, PFl_3 aber nur langsam angreift, zusammengebracht und dann in ein Rohr über H_2SO_4 eingeführt. Das so gereinigte Gas raucht an der Luft nicht mehr und zeigt sämtliche Eigenschaften des PFl_3. H. Moissan (*Compt. rend.* **100**, (1885) 272; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 440). — 3. Gut getrocknetes $ZnFl_2$ wird in ein Reagensrohr aus Messing gebracht, welches mit einem paraffinierten Korkstopfen verschlossen ist; dieser trägt in zwei Bohrungen ein Gasableitungsrohr aus Pb und einen Tropftrichter, welcher dazu dient, das PBr_3 langsam zu dem gelinde erwärmten $ZnFl_2$ zutropfen zu lassen. Das entweichende Gas leitet man zunächst durch W., um mitgerissene Bromdämpfe zurückzuhalten, trocknet es hierauf durch mit H_2SO_4 getränkten Bimsstein und fängt es schließlich über Hg auf. Da PFl_3 von H_2SO_4 in beträchtlicher Menge absorbiert wird, empfiehlt es sich, möglichst wenig H_2SO_4 zu verwenden. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, (1890) 287).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses, an der Luft nicht rauchendes Gas. — Verflüssigt sich bei $+24^0$, auch unter einem Drucke von 180 Atm., nicht. Sobald man aber den Druck plötzlich bis auf 50 Atm. vermindert, beobachtet man Streifen, die schnell längs des Rohres herabfließen und auf dem Hg eine flüssige Schicht von ungefähr ein cm Höhe bilden. In kurzer Zeit jedoch, beinahe sofort, geht die Fl. wieder in den gasförmigen Zustand über, ohne daß sich der Druck merklich verändert hätte. Bei $+3^0$ verläuft der Versuch in ganz analoger Weise. Das Gas verflüssigt sich erst in dem Momente, in welchem der Druck vermindert wird; nur entsteht ungefähr die dreifache Menge von Flüssigkeit und deren Rückverwandlung in Gas erfolgt weniger schnell. Bei -10^0 und einem Drucke von 40 Atm. bleibt PFl_3 konstant flüssig und bildet eine vollständig farblose, sehr bewegliche Fl., welche Glas nicht angreift. — Bringt man fl. PFl_3 bei -20^0 unter einen Druck von 200 Atm. und vermindert dann plötzlich den Druck, so bildet sich eine undurchsichtige Wolke, aus welcher sich festes PFl_3 als weiße, schneeartige Masse niederschlägt, die jedoch sehr schnell wieder zu der ursprüng-

lichen Fl. schmilzt. H. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 147; *Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 441). — D. ber. 3.045; gef. 3.0188, 2.994 und 3.054, im Mittel 3.022. H. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 149; *Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 442, [6] **19**, (1890) 286). — Vol. bei 0° und 760 mm Druck 153.24 ccm. H. Moissan. — Das durch Einw. von $PbFl_2$ auf Kupferphosphid dargestellte PFl_3 hat F. —160° und Kp. —95°. H. Moissan (*Compt. rend.* **138**, (1904) 789; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1004; *Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 84). — Entwickelt bei der Zers. durch KOH 107.7 Cal. Berthelot (*Compt. rend.* **100**, 81; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, 262; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 358; *Ber.* **18**, Ref. 93; *J. B.* **1885**, 443). — Im Funkenspektrum (Glasapparat, Platinelektroden) des PFl_3 sind folgende Linien zu beobachten: von Fl: $\lambda = 740$, 714, 704, 691, 685.5, 677, 640.5, 634, 623; von P: $\lambda = 650.6$, 646.3, 604.6, 603.5, 602.5, 549.8, 546.1; von Pt: $\lambda = 545.2$. Die P-Linien erscheinen besonders glänzend, dagegen fehlen die schwächsten Linien von Fluor. H. Moissan (*Das Fluor und seine Verbindungen*, S. 101).

d) *Chemisches Verhalten.* α) *Verhalten beim Erhitzen.* — PFl_3 verändert seine Eigenschaften nicht, wenn es in einer eisernen Glocke 30 Minuten lang auf 500° erhitzt wird. Sind aber Silikate zugegen, so tritt eine Rk. ein. — Bringt man in eine Glasglocke über trockenes Hg ein bestimmtes Vol. PFl_3 und erhitzt man den runden Teil auf dunkle Rotglut, so tritt eine Zers. ein. Das Vol. nimmt ab, und die Dämpfe des P kondensieren sich an dem kalten Teile der Glasglocke in kleinen Tröpfchen. Nach etwa 40 Minuten ist die Zers. vollständig; das Vol. hat um den vierten Teil abgenommen und der erhitzte Teil des Glases ist stark angegriffen. Das übrigbleibende Gas besteht ausschließlich aus $SiFl_4$, welches als solches durch die Abscheidung von SiO_2 bei der Einw. von W. identifiziert werden kann. Der an den Wandungen der Glocke befindliche Rückstand besteht zum größten Teile aus gewöhnlichem, in CS_2 l. P, etwas P_2O_5 und ein wenig rotem P; der durch Zers. der SiO_2 nach: $4PFl_3 + 3SiO_2 = 3SiFl_4 + 3O_2 + 4P$ freiwerdende O genügt nämlich nicht, um die gesamte Menge des P in P_2O_5 überzuführen. H. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 149; *Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 444).

β) *Verhalten gegen den Induktionsfunken.* — Zerfällt in absol. trockenem Zustande unter der Einw. des Induktionsfunkens in P und PFl_5 nach: $5PFl_3 = 3PFl_5 + 2P$. H. Moissan (*Compt. rend.* **99**, (1884) 970; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 444). Läßt man die Einw. des Induktionsfunkens auf das mit festem KOH absol. getrocknete PFl_3 mehrere Stunden hindurch andauern, so nimmt der aus P bestehende Nd. langsam zu und das Gasvolumen vermindert sich fortgesetzt. Nach einiger Zeit tritt indessen ein Gleichgewichtszustand ein, welcher der Rk. ein Ziel zu setzen scheint. Das Glas wird bei dieser Rk. nicht angegriffen. Bei Ggw. von geringsten Spuren von Feuchtigkeit schlägt sich zwar auch P an den Wandungen des Gefäßes nieder und das Vol. nimmt ebenfalls ab, aber das hinterbleibende Gas enthält eine ziemlich bedeutende Menge von $SiFl_4$, welche mit der Dauer des Versuches langsam zunimmt. Nach einer Stunde kann der fünfte Teil des Gases aus $SiFl_4$ bestehen. Die Ursache dieser Erscheinung ist, daß der H der kleinen, im Gase enthaltenen Menge W. mit dem Fl des PFl_3 Fluorwasserstoff liefert, welcher auf das Glas nach: $4HFl + SiO_2 = SiFl_4 + 2H_2O$ einwirkt. Diese neue Menge W. wird wieder zersetzt und die Rk. beginnt von neuem. Eine sehr kleine Menge W. ist auf diese Weise unter Mitwirkung des Induktionsfunkens imstande, eine verhältnismäßig große Menge von PFl_3 in $SiFl_4$ überzuführen. Nach der Beendigung des Versuches erscheint die innere Oberfläche des Reagensglases vollständig matt. — Dauert die Einw. des Funkens mehrere Stunden, so geht die Zersetzung allmählich immer langsamer von statten. Das $SiFl_4$ wird nämlich durch den Funken nicht zersetzt und wirkt, da es ein schlechter Leiter ist, auf den Versuch hindernd ein. — Das aus $SiFl_4$ und PFl_3 bestehende Gasgemenge scheidet aus einer wss. KJ-Lösung Jod aus und erzeugt dann mit Stärke eine intensive Violettfärbung; diese Rk. kann der Ggw. einer kleinen Menge von O_3 zugeschrieben werden, denn bei der Ausführung dieses Experimentes mit ganz trockenem, durch Einw. des Induktionsfunkens zum Teil zerlegten PFl_3 entsteht nicht die geringste Färbung.

H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 151; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 444, [6] **19**, (1890) 286).

γ) *Verhalten gegen Elemente.* — Bei Ggw. von Luft brennt PFl_3 nicht; mit trockenem O gemischt, explodiert es bei Einw. des elektrischen Funkens. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655). Läßt man den elektrischen Funken durch ein Gemenge von 4 T. PFl_3 und 2 T. O hindurchschlagen, so erfolgt eine heftige Detonation und B. von $POFl_3$ nach: $PFl_3 + O = POFl_3$. — Erhöht man den Prozentsatz an O, so wirkt der Überschuß als inaktives Gas und es kann keine Explosion eintreten. Bringt man in ein BUNSEN'sches Eudiometer unter 200 mm Hg-Druck 1 Vol. PFl_3 und 1 Vol. O, so entsteht ebenfalls $POFl_3$, aber nur unter der Einw. einer Reihe von Funken und ohne Detonation oder Feuererscheinung. — Auch ein Gemenge von 1 Vol. PFl_3 mit dem halben Vol. O liefert eine interessante Rk.: es explodiert unter Einw. des Induktionsfunkens äußerst heftig, entzündet sich dagegen an einer Leuchtgasflamme nicht. Offenbar ist die Temp. derselben nicht hoch genug, um die Verb. zu bewerkstelligen. Nähert man nämlich die Mündung eines mit dem gleichen Gemenge gefüllten Reagensglases der Flamme eines Sauerstoffgebläses, so tritt Entzündung ein und die Flamme pflanzt sich schnell bis auf den Boden des Reagensglases fort; es erfolgt indessen keine Detonation. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 156; *Compt. rend.* **99**, (1884) 655, **102**, (1886) 1245; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 451; *Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 260). — Erhitzt man in einer Glocke ein Gemenge von PFl_3 und H, so entsteht HFl und PH_3 nach: $PFl_3 + 3H_2 = PH_3 + 3HFl$. Der HFl wirkt sofort auf das Glas des Reagensrohres ein, so daß nach dem Versuche PH_3 und $SiFl_4$ zurückbleiben. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 450). — Erhitzt man PFl_3 in einer Glocke zusammen mit Schwefeldampf, so tritt keine Veränderung ein; bei 440° und sogar etwas darüber erfolgt keine Rk. Das Gas zeigt nach dem Versuche dieselben Eigenschaften wie vorher; es hat sich also keine nennenswerte Menge von Schwefelfluorid gebildet. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 454). — Sobald Fl mit PFl_3 in Berührung kommt, entsteht eine gelbgefärbte Flamme, deren Temp. nicht sehr hoch zu sein scheint. Setzt man die Rk. längere Zeit fort, so bildet sich auch PFl_5. Bringt man eine geringe Menge von PFl_3 mit einem großen Überschusse von Fl zusammen, so erfolgt die Umsetzung vollständig und man erhält nur PFl_5. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 880; *Das Fluor und seine Verbb.*, S. 135). — Vereinigt sich mit Cl unter leichter Temperaturerhöhung zu PFl_3Cl_2, mit Br zu PFl_3Br_2, mit J zu PFl_3J_2. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; **100**, (1885) 1348; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 455 u. 468). POULENC (*Compt. rend.* **113**, 75; *Ber.* **24**, Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 548; *C.-B.* **1892** I, 146). — Erhitzt man P in einer Glocke, die mit PFl_3 gefüllt ist, so tritt keine Rk. ein, denn das Vol. und die Eigenschaften des Gases bleiben unverändert. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 456). — Erhitzt man PFl_3 in einer Glocke bei Ggw. von amorphem B, so entsteht P und BFl_3, sowie gleichzeitig, durch Mitwirkung des Glases, eine kleine Menge von $SiFl_4$. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 456). — Läßt man in einer mit Hg gefüllten Wanne ein kleines Stück Na in einer, mit PFl_3 angefüllten Glocke aufsteigen, so schmilzt das Metall bei vorsichtigem Erhitzen und gleichzeitig tritt eine allmähliche Abnahme des Gasvolumens ein. Plötzlich wird das Metall glühend und die Absorption erfolgt nun sehr schnell, bis das Gefäß ganz mit Hg gefüllt ist. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 457). — Bei der Temp. des weichwerdenden Glases scheint Al auf PFl_3 noch nicht einzuwirken; das Vol. des Gases ändert sich nur ganz wenig. Diese Tatsache ist ziemlich merkwürdig, da H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE bei hoher Temp. $AlFl_3$ mit Leichtigkeit darstellen konnte. Wahrscheinlich bedeckt sich das Metall mit einer Schicht einer schwer flüchtigen Verb., wodurch die Rk. begrenzt wird. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 457). — Kristallisiertes Si verliert,

wenn man es in einer mit PFl_3 gefüllten Glocke auf dunkle Rotglut erhitzt, seinen Glanz, während P auf dem kalten Teile des Gefäßes niedergeschlagen wird. Nach erfolgter Abkühlung des Gases auf gewöhnliche Temp. läßt sich eine Verminderung des Vol. konstatieren. Bei halbstündiger Dauer des Versuches wird das PFl_3 vollständig zersetzt und in der Glocke hinterbleibt nur $SiFl_4$; der gesamte P befindet sich als Nd. an den Wandungen der Glocke. Amorphes Si ergibt das gleiche Resultat. H. Moissan (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 1885) 456). — Reines As, in einer Glocke, die ein abgemessenes Vol. PFl_3 enthält, auf Dunkelrotglut erhitzt, verflüchtigt sich und sublimiert auf den kalten Teil der Glocke, ohne fl. Arsenfluorid zu bilden. Nach dem Erkalten wird eine geringe Abnahme des Vol. beobachtet, welche auf B. einer kleinen Menge von $SiFl_4$ zurückzuführen ist. Das Gas zeigt nach der Entfernung des $SiFl_4$ sämtliche Eigenschaften des PFl_3. Aus diesem Versuche folgt, daß das PFl_3 stabiler ist als das $AsFl_3$. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 456). — Beim Erhitzen von Fe, Ni und Co im Dampfe von PFl_3 bilden sich bei Rotglut Phosphide. Die Prodd. sind aber durch das Fluorid und durch Zerstörungsprodukte des Apparats verunreinigt. A. Granger (*Compt. rend.* **123**, 176; *Ber.* **29**, Ref. 619; *C.-B.* **1896** II, 530). — Erhitzt man Cu in PFl_3 über Hg in einer Glasglocke, so bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht von Kupferphosphid; das Gasvolum nimmt ab und gleichzeitig bildet sich eine beträchtliche Menge von $SiFl_4$. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 457). — Beim Überleiten von PFl_3 über Cu bildet sich bei Rotgut Cu_5P_2. A. Granger (*Compt. rend.* **120**, 923; *Ber.* **28**, Ref. 412; *C.-B.* **1895** I, 1108; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 873; *C.-B.* **1895** II, 889). — Hg-Dampf wirkt allem Anscheine nach bei 350° auf PFl_3 noch nicht ein. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 457). — Durch Überleiten über glühenden Platinschwamm erhält man aus PFl_3 12.80 % PFl_5; erhitzt man den Platinschwamm in einem langsamen Strome von PFl_3, so wird das letztere vollständig absorbiert. H. Moissan (*Compt. rend.* **102**, (1886) 763).

δ) *Sonstiges Verhalten.* — Bringt man 50 ccm PFl_3 über Hg mit 10 ccm dest. W. bei etwa 20° zusammen, so tritt eine Zers. nur sehr langsam ein. Nach 6 Stunden waren noch 15 ccm Gas unzersetzt. Die resultierende, stark sauer reagierende Fl. zeigt folgende Rkk.: 1. Mit H_2SO_3 entsteht beim Erwärmen H_3PO_4 und S; 2. Im Marsh'schen Apparat entsteht PH_3; 3. Die Fl. enthält HFl. Die Rk. von W. mit PFl_3 verläuft demnach nicht ganz anolog, wie die von PCl_3. H. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 154; *Compt. rend.* **99**, (1884) 655, **100**, (1885) 274; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 448; [6] **19**, (1890) 286). S. auch Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 358; *Compt. rend.* **100**, 81; *Ber.* **18**, Ref. 93; *J. B.* **1885**, 443) *und Fluorphosphorige Säure* (S. 300). — Mit kochendem W. oder Wasserdampf geht die Zers. etwas schneller, aber niemals augenblicklich vor sich. H. Moissan (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 448). — NH_3 verbindet sich mit trockenem PFl_3 bei gewöhnlicher Temp. unter B. einer weißen, wollähnlichen Substanz, die sofort durch W. zersetzt wird. H. Moissan (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 458). — Erhitzt man ein Gemenge von HCl und PFl_3 in einer Glocke über Hg, so tritt zum Teil Zerfall in PH_3, HCl und PCl_3 ein. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 458). — PFl_3 wird von trockenem KOH nicht absorbiert; von wss. NaOH oder KOH wird es unter Wärmeentwicklung schnell aufgenommen. Langsamer erfolgt die Absorption mit einer Lsg. von $Ba(OH)_2$ oder K_2CO_3. H. Moissan (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 458). — Bringt man PFl_3 mit einer Lsg. von CrO_3 oder $KMnO_4$ zusammen, so tritt sofort Zers. ein und in der Lsg. kann H_3PO_4 durch Fällung mit $MgCl_2$ und NH_3 leicht nachgewiesen werden.

H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 458). — Wirkt auf SiO_2 nach: $4PFl_3 + 3SiO_2 = 3SiFl_4 + 6O + 4P$. ALBERT SIMON. — Abs. A. absorbiert PFl_3 augenblicklich unter Wärmeentwicklung; es entsteht eine stechend-ätherisch riechende Fl., welche beim Kochen kein Gas entwickelt. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 458).

H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 458) fand in 100 ccm des Gases: P in g 0.152 — 0.159 — 0.151 — 0.137 — 0.150 — 0.146 — 0.148, während sich aus der berechneten D. 0.143072 g, aus der gefundenen D. 0.1404 g berechnet. Für den Fluorgehalt wurden:

	Berechnet	Gefunden
In 21.5 ccm	5.375 g	5.5 g
In 19.6 ccm	4.90 g	5.0 g
In 21.70 ccm	5.42 g	5.5 g
In 17.50 ccm	4.375 g	4.2 g

C. PFl_5. *Phosphorpentafluorid.* a) *Bildung.* — 1. Bei der Einw. von $AsFl_3$ auf PCl_5. THORPE. Diese doppelte Umsetzung vollzieht sich nach: $5AsFl_3 + 3PCl_5 = 5AsCl_3 + 3PFl_5$ und die Menge des gebildeten $AsCl_3$ steht mit dieser Gleichung im Einklange. THORPE. Es ist jedoch nicht möglich, das Gas nach dieser Methode in absol. reinem Zustande darzustellen. Läßt man nämlich $AsFl_3$ zu dem, in einem kleinen Kolben befindlichen PCl_5 hinzutropfen, so erfolgt eine sehr lebhafte Rk., und das entweichende Gas führt immer Dämpfe von $AsFl_3$ und $AsCl_3$ mit sich. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 178; *Compt. rend.* **101**, (1885) 1490). — 2. Bei der Einw. des Induktionsfunkens auf PFl_3 nach: $5PFl_3 = 2P + 3PFl_5$. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 970). — 3. Bei der Selbstzersetzung von PFl_3Br_2 nach: $5PFl_3Br_2 = 3PFl_5 + 2PBr_5$. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 179; *Compt. rend.* **101**, (1885) 1490). — 4. Durch Überleiten von PFl_3 in schnellem Strome über glühenden Platinschwamm erhält man 12.80% PFl_5. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* S. 31; *Compt. rend.* **102**, (1886) 763). — 5. Bei der Einw. von PCl_5 auf $PbFl_2$. GUNTZ (*Compt. rend.* **103**, 58; *J. B.* **1886**, 364). — 6. Beim Erhitzen von PFl_3Cl_2 auf 200° bis 250° oder unter der Einw. des Induktionsfunkens nach: $5PFl_3Cl_2 = 3PFl_5 + 2PCl_5$. POULENC (*Compt. rend.* **113**, 75; *Ber.* **24**, Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 548; *C.-B.* **1892** I, 146). — 7. Über die B. aus PFl_3 und Fe vgl. S. 295 unter γ).

b) *Darstellung.* — 1. Man bringt $AsFl_3$, welches man durch Erhitzen von As_2O_3 mit $CaFl_2$ und rauchender H_2SO_4 erhält, allmählich mit PCl_5 zusammen. THORPE. — 2. Man leitet PFl_3 in Br, welches auf —15° abgekühlt ist, bis zur Sättigung ein und erhält so PFl_3Br_2 (s. dieses) als bräunlich gefärbte Fl., welche sich bei etwa 15° freiwillig unter Entw. von PFl_5 zersetzt, während PBr_5 in dem Rohre, in welchem der Zerfall vor sich geht, zurück bleibt. Die Entw. des Gases geht ganz regelmäßig vonstatten. Bei dieser Darstellungsmethode könnte möglicherweise eine kleine Menge Br durch das PFl_5 mitgerissen werden, besonders wenn die Sättigung durch PFl_3 keine vollständige gewesen ist. Diese Verunreinigung kann leicht entfernt werden, indem man das Gas über Hg in absol. trockenen Flaschen, in welchem man etwas Hg übrig läßt, auffängt; das Br wird von dem Metalle allmählich gebunden, und man erhält so reines PFl_5. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1490). — 3. Man zersetzt PFl_3, welches in einem Reagensgläschen über einem Quecksilberbade, durch welches die Poldrähte eingeführt werden, abgeschlossen ist, durch den Induktionsfunken eines RUHMKORFF'schen Apparats; bei längerer Einw. des Funken scheidet sich an der Wand des Gefäßes P ab und das Vol. des Gases verringert sich unter B. von PFl_5. Vgl. auch S. 294 unter β). H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 970).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses, sehr stechend riechendes, Luftröhre und Schleimhäute stark angreifendes Gas; raucht an der Luft. THORPE; H. MOISSAN. Kann wie CO_2 aufgefangen und aus einem Gefäße in das andere ge-

gossen und in Glasgefäßen über trockenem Hg einige Zeit ohne besondere Veränderung aufbewahrt werden; das Vol. nimmt jedoch nach und nach ab. THORPE. — Nicht entzündlich, THORPE, H. MOISSAN (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1490), unterhält die Verbrennung nicht. THORPE. — Unter einem Drucke von 12 Atm. und bei 7° wird es in einem OERSTED'schen Apparat nicht verdichtet und zeigt, mit Luft unter denselben Umständen verglichen, keine merkbare Abweichung vom BOYLE'schen Gesetze; folglich ist es von seinem Verdichtungspunkte noch weit entfernt. THORPE. Bei einem Drucke von 23 Atm. und bei 16° verflüssigt sich PFl_5 im Apparat von CAILLETET; sobald dieser Druck erreicht ist, bilden sich an den Wandungen des Gefäßes reichliche Streifen, die sich auf der Oberfläche des Hg zu einer Fl. vereinigen, durch welche das Glas nicht angegriffen wird. Vermindert man den Druck plötzlich um ein geringes, so bildet sich in dem Rohre eine schneeartige Masse von PFl_5, die alsbald wieder verschwindet. PFl_5 bietet demnach ein geeignetes Beispiel, um bei gewöhnlicher Temp. Verflüssigung und Erstarrung eines gasförmigen Körpers vorzuführen. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 180; *Compt. rend.* **101**, (1885) 1490). — Aus $AsFl_3$ und PCl_5 gewonnenes PFl_5 erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen flockigen Masse, die zu einer farblosen, Glas nicht angreifenden Fl. schmilzt. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **138**, (1904) 789; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1004; *Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 84). — D. 4.5, THORPE, 4.50, 4.49 und 4.48, ber. 4.4043, H. MOISSAN (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1492). — F. −83°, Kp. −75°. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **138**, (1904) 789; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1004; *Ann. Chim. Phys.* [8] **8**, (1906) 84). — DD. ber. für PFl_5 63.0; gef. 62.98, 63.33 und 63.39. THORPE. — In dem Funkenspektrum (Glasapparat, Platinelektroden) beobachtet man folgende Linien: von Fl: λ = 704, 691, 685.5, 640.5, 634, 623; von P: λ = 650.6, 646.3. Bei PFl_5 erhält man viel weniger Linien als bei PFl_3: ein Beweis für seine besonders große Beständigkeit. Die Linien λ = 604.6 und λ = 602.5, die bei P sehr stark sind, bleiben bei PFl_5 entweder ganz unsichtbar oder sind nur sehr schwer wahrzunehmen. Die H-Linie λ = 656.2 wurde weder bei PFl_5, noch bei PFl_3 beobachtet; vgl. S. 295 unter c). H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 102).

d) *Chemisches Verhalten.* α) *Verhalten gegen den Induktionsfunken.* — Es ist sehr merkwürdig, daß PFl_5 beim Durchschlagen des Induktionsfunkens keine Veränderung erleidet. THORPE. — Absol. reines PFl_5 in absol. trockenen Glasgefäßen der Einw. starker, in der Luft 20 cm langer Induktionsfunken ausgesetzt, nimmt an Vol. ab und zerlegt sich nach: $PFl_5 = PFl_3 + Fl_2$; die Glaswände werden matt, die Oberfläche des Hg wird angegriffen und verliert ihren Glanz. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 21; *Compt. rend.* **103**, (1886) 1257).

β) *Gegen Elemente.* — Erleidet merkwürdigerweise keine Veränderung, wenn es mit O oder H gemischt der Einw. des Induktionsfunkens ausgesetzt wird. THORPE. — Wird durch Schwefeldampf bei 440° nicht zersetzt. — Reagiert weder in der Kälte noch bei Glühhitze mit Fl; es scheint daher keine Verb. zu existieren, welche reicher an Fl ist als PFl_5. — Joddampf wirkt bei einer um 500° liegenden Temp. nicht ein. — Erhitzt man es mit überschüssigem Phosphordampfe in einer Glocke auf dunkle Rotglut, so entsteht kein PFl_3. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 135 u. 181; *Compt. rend.* **103**, (1886) 1257). — Beim Erhitzen mit Platinschwamm auf Rotglut wird Fl gebildet. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 31; *Compt. rend.* **102**, (1886) 763). — Erhitzt man das Pt sehr stark, so erhält man ein Platinfluorphosphid als geschmolzene metallische Masse mit 70 bis 80% Platin. H. MOISSAN (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 454).

γ) *Sonstiges.* — Wird durch W. unter B. von HFl und H_3PO_4 zerlegt. THORPE. — Bringt man PFl_5 mit einer Spur von Feuchtigkeit in Glasgefäßen zusammen, so entstehen $SiFl_4$ und $POFl_3$ und wird gleichzeitig eine gewisse Menge P von den im Glase enthaltenen Alkalien als Phosphat oder Fluorphosphat gebunden. Infolge dieser Rk. ist es sehr schwer, PFl_5 in Glasflaschen aufzubewahren, ohne daß letztere angegriffen werden. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 181; *Compt. rend.* **103**, (1886) 1257). — Absol. reines PFl_5 wird von W. ohne Rückstand, aber unter Zers. absorbiert. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **101**, (1885) 1490). — Läßt man durch eine Reihe von U-Röhren, welche auf —10° abgekühlt sind und in welche N_2O_4 einfließt, PFl_5 streichen, so schlagen sich an den Gefäßwandungen Kristalle von PFl_5,N_2O_4 (vgl. dieses) nieder. ÉMILE TASSEL (*Compt. rend.* **110**, 1264; *Ber.* **23**, Ref. 550; *C.-B.* **1890** II, 82). — Verbindet sich mit trockenem NH_3 zu einem gelblichweiß gefärbten, festen Körper von der Zus. $2PFl_5,5NH_3$ (s. dieses). Wird eine Lsg. des Gases in wss. NH_3 verdunstet, so scheiden sich Kristalle aus, welche ein Gemenge von $(NH_4)H_2PO_4$ und NH_4Fl,HFl sind. THORPE.

THORPE findet P : Fl = 1 : 5.05, 1 : 5.06 bzw. 1 : 4.75 statt 1 : 5.

II. *Phosphor, Fluor und Sauerstoff.* $POFl_3$. *Phosphoroxyfluorid.* a) *Bildung.* — 1. Bei Einw. von P_2O_5 auf Fluoride. H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 443; *Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 173; *J. B.* **1880**, 233). — 2. Bei Einw. eines kräftigen Induktionsfunkens auf ein Gemenge von 4 Vol. PFl_3 und 2 Vol. O, vgl. S. 295 unter γ). — 3. Beim Überleiten eines Gemenges von 2 T. PFl_3 und 1 T. O über gelinde erhitzten Platinschwamm erfolgt die B. von $POFl_3$ leicht. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 183; *Compt. rend.* **102**, (1886) 763 u. 1245). — 4. Bei Einw. von $POCl_3$ auf wasserfreies, nicht geglühtes $ZnFl_2$ in einem Metallapparate bildet sich $POFl_3$ und $ZnCl_2$. Die Gasentwicklung beginnt schon in der Kälte und kann durch mäßiges Erwärmen beschleunigt werden. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 184; *Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 260). — 5. Beim Erhitzen von Kryolith mit P_2O_5. THORPE u. HAMBLY (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 759; *Proc. Chem. Soc.* **5**, (1889) 132; *Chem. N.* **60**, (1889) 254; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 277; *C.-B.* **1890** I, 85). — 6. Bei Einw. von P_2O_5 auf wasserfreie HFl. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 185; *Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 458). — 7. Bei Einw. von AgFl auf $POCl_3$ nach: $POCl_3 + 3AgFl = POFl_3 + 3AgCl$. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 185). — 8. Bei Einw. einer sehr geringen Menge von W. auf PFl_3Cl_2 tritt unter B. von $POFl_3$ und HCl eine Vergrößerung des Gasvolumens ein nach: $PFl_3Cl_2 + H_2O = POFl_3 + 2HCl$. POULENC (*Compt. rend.* **113**, 75; *Ber.* **24**, Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 548; *C.-B.* **1892** I, 146); H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.*, S. 165). — 9. Bei der Einw. von $POCl_3$ auf $PbFl_2$. GUNTZ (*Compt. rend.* **103**, 58; *J. B.* **1886**, 364).

b) *Darstellung.* — 1. Man läßt ein Gemenge von 2 Vol. PFl_3 und 1 Vol. O — letzterer in geringem Überschusse — in kleinen Anteilen von ungefähr 10 ccm unter Einw. eines starken Induktionsfunkens explodieren. Das erhaltene $POFl_3$ wird mehrere Tage lang über Hg, zusammen mit trockenem P, stehen gelassen, welcher sich mit dem übriggebliebenen O vereinigt. Der O, welcher nur eine schwache Tension besitzt, wird unter diesen Umständen von P in der Kälte ziemlich schnell absorbiert. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; **102**, (1886) 1245; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 451; *Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 260). — 2. Aus $ZnFl_2$ und $POCl_3$. Das $ZnFl_2$ wird in ein Reagensrohr aus Messing gebracht, welches mit einem paraffinierten Korkstopfen verschlossen ist, der

in zwei Bohrungen einen Tropftrichter und ein Gasentbindungsrohr aus Pb trägt. In dem Tropftrichter befindet sich $POCl_3$, welches man so allmählich zu dem $ZnFl_2$ zutropfen lassen kann. An das Gasentbindungsrohr aus Pb schließt man ein Messingrohr, welches in einer Kältemischung auf -20^0 abgekühlt wird und welches dazu dient, den größten Teil der mitgerissenen Dämpfe von $POCl_3$ zu kondensieren. Die letzten Spuren von $POCl_3$ werden in einem mit $ZnFl_2$ gefüllten Glasrohre zurückgehalten, und hierauf wird das $POFl_3$ über Hg aufgefangen. Man bewahrt es in Glasflaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen auf. Es empfiehlt sich, bei dieser, übrigens besten Methode zur Darst. des $POFl_3$, einen geringen Überschuß von $POCl_3$ hinzuzufügen und auf 40^0 oder 50^0 zu erwärmen, damit die Rk. leicht eintritt. Die Temp. von 50^0 darf indessen nicht überschritten werden, da sonst die Gasentwicklung sehr stürmisch werden und leicht Explosion eintreten kann. H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 4, (1890) 260). — 3. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 2 T. Kryolith mit 3 T. P_2O_5 in einer Messingröhre und fängt das Gas über Hg auf. Thorpe u. Hambly. — 4. Man bringt wasserfreie HFl bei einer unter $+19.5^0$ liegenden Temp. mit P_2O_5 zusammen, wobei unter Wärmeentwicklung sofort $POFl_3$ entweicht. H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 458). — 5. Man erwärmt ein Gemenge von AgFl und $POCl_3$ in einem geschlossenen Glasrohre gelinde. Es ist besonders darauf zu achten, daß weder W., noch HFl, noch HCl zugegen sein darf. H. Moissan.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses, stechend riechendes, in sorgfältig getrocknetem Zustande Glas nicht angreifendes Gas, welches an der Luft weiße Dämpfe, jedoch in geringerem Maße als PFl_5 bildet. H. Moissan (*Compt. rend.* **99**, (1884) 655; **102**, (1886) 1245). — Läßt sich leichter verflüssigen als PFl_3 und PFl_5, denn es genügt ein Druck von 15 Atm. bei $+16^0$, um es in den fl. Zustand überzuführen. Trotz aller beim Trocknen des Rohres und des Hg im Cailletet'schen Apparate angewandten Sorgfalt wurden bei der Verflüssigung des $POFl_3$ das Glas und das Hg stets etwas angegriffen. Setzt man das fl. $POFl_3$ einem Drucke von 50 Atm. aus und vermindert man hierauf denselben plötzlich, so erhält man sofort eine weiße Masse von festem $POFl_3$. Unter gewöhnlichem Drucke kondensiert sich $POFl_3$ bei -50^0, einer Temp., die durch schnelles Verdampfen von CH_3Cl oder mit Hilfe eines Gemenges von festem CO_2 und Aceton leicht zu erreichen ist. H. Moissan (*Compt. rend.* **102**, (1886) 1245). — Das durch Einw. von $ZnFl_2$ auf $POCl_3$ erhaltene $POFl_3$ erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen Masse von kristallinischem Aussehen und schmilzt zu einer farblosen, Glas nicht angreifenden Flüssigkeit. H. Moissan (*Compt. rend.* **138**, (1904) 789; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1004; *Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 84). — D. gef. 3.68, 3.69, 3.71; ber. 3.63. H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 262). D. gef. 3.63; ber. 3.69. H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] **5**, (1891) 458). — F. -68^0; Kp. -40^0. H. Moissan (*Compt. rend.* **138**, (1904) 789; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1004; *Ann. Chim. Phys.* [8] 8, (1906) 84). — DD. 52.3; ber. 52.0. Thorpe u. Hambly.

d) *Chemisches Verhalten.* — Erhitzt man $POFl_3$ in einer Glasglocke, so zerfällt es nicht so leicht wie PFl_3; es bildet sich kein Beschlag von P und sogar nach einstündigem Erhitzen ist es noch nicht vollständig zersetzt. Als Reaktionsprodukte erhält man schließlich $SiFl_4$ und ein Alkaliphosphat. H. Moissan. — Fl wirkt in der Kälte nicht ein; W. absorbiert das Gas unter Zers. und Wärmeentwicklung; ebenso wirken A. und Lsgg. von CrO_3 oder Alkalien sofort absorbierend. H. Moissan.

Ber. P 29.80%; gef. 29.20, 29.40, 29.95%. H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 262); 30.36, 30.06%. Thorpe u. Hambly.

III. *Phosphor, Fluor, Sauerstoff und Wasserstoff.* A. *Fluorphosphorige und fluoroxyphosphorige Säure.* $HPFl_4$ und $P_2O_2Fl_2$ (?). — PFl_3 wird durch Alkalilauge nicht einfach in Phosphit und Fluorid zersetzt: die Sättigung des Alkalis durch PFl_3 geht um ein Vol. der alkal. Lsg. weiter, als durch PCl_3. — Man kann annehmen, daß nach Ana-

logie mit H_2SiFl_6 und $HBFl_4$ die Basizität der fluorphosphorigen Säure gleich ist der in ihrem Mol. enthaltenen HFl, z. B. $HPFl_4$, oder man kann nach Analogie mit gewissen Metallsäuren die B. einer fluoroxyphosphorigen Säure wie $P_2O_2Fl_2$, vergleichbar mit P_2O_3, annehmen. — Das Prod. ist ziemlich beständig und läßt sich sogar mit überschüssigem Alkali kochen, ohne Zers. zu erleiden. BERTHELOT (*Compt. rend.* **100**, 81; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, 262; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 358; *Ber.* **18**, Ref. 93: *J. B.* **1885**, 443). S. auch H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 449; *Compt. rend.* **100**, (1885) 273).

B. *Monofluorphosphorsäure.* $P(OH)_4Fl$ (?). — Im freien Zustande nicht bekannt. — Über das K- und Rb-Salz vgl. Bd. II, 1, 147 und 210. R. F. WEINLAND u. J. ALFA (*Ber.* **31**, 123; *C.-B.* **1898** I, 599)

IV. *Phosphor, Fluor, Stickstoff und Wasserstoff.* A. $2PFl_5,5NH_3$. *Phosphorpentafluorid-Ammoniak.* — PFl_5 verbindet sich mit trockenem NH_3 zu einem gelblichweiß gefärbten festen Körper dieser Zus. — Löst sich in W. fast vollständig auf; die Lsg. ätzt Glas. THORPE (*Proc. Roy. Soc.* **25**, (1877) 122; *Ann.* **182**, 201; *J. B.* **1876**, 207). — Die Zus. wurde derart ermittelt, daß man ein bestimmtes Vol. PFl_5 mit überschüssigem NH_3 mischte. THORPE (*Ann.* **192**, (1876) 205).

B. $PFl_3(NH_2)_2$, *Fluorphosphamid.* — Bei der Einw. von gasförmigem NH_3 auf PFl_3Cl_2 nach: $PFl_3Cl_2 + 4NH_3 = PFl_3(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. — Weiße, in W. l. Masse; kann vom NH_4Cl nicht befreit werden. — Verwandelt sich beim Erhitzen in ein Prod., das sämtliche Rkk. des Phosphams zeigt. C. POULENC (*Compt. rend.* **113**, 75; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 548; *C.-B.* **1892** I, 146).

V. PFl_5,N_2O_4. — Bei der Einw. von PFl_5 auf N_2O_4: läßt man PFl_5 zu N_2O_4 bei -10^0 treten, so bedeckt sich das Gefäß mit einer weißen Masse von PFl_5,N_2O_4. — Lange, weiße, an der Luft rauchende Kristalle. Dissoziiert schon unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen, schneller noch bei schwacher Temperaturerhöhung. — Erhitzt man die Kristalle in einem Platinapparat, so bildet sich ein Gemenge von PFl_5 und NO_2. — Mit W. entsteht NO, HNO_3, H_3PO_4 und HFl. — Konz. H_2SO_4 entwickelt nur PFl_5 und erst auf Zusatz von W. entweicht auch NO_2. Bei vermehrtem Zusatze von W. trübt sich dann die Fl. und man erhält nach einigen Stunden einen weißen, durch W. und Säuren nicht zersetzbaren Nd., der weder P noch Fl enthält und sich nach seinen Eigenschaften dem sauren Nitrosylsulfate nähert. ÉMILE TASSEL (*Compt. rend.* **110**, 1264; *Ber.* **23**, Ref. 550; *C.-B.* **1890** II, 82).

	Berechnet		TASSEL Gefunden	
P	18.02	17.2	17.5	17.9
N	8.13	7.3	7.8	7.9.

VI. $PSFl_3$. *Phosphorsulfofluorid.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Erhitzen von P_2S_5 oder einer Mischung von P und S mit überschüssigem $PbFl_2$ nach: $P_2S_5 + 3PbFl_2 = 3PbS + 2PSFl_3$ in einem trockenen Strome von N in einer Bleiröhre nicht über 250^0 und Auffangen des Gases über Hg. — 2. Beim Erwärmen von $AsFl_3$ mit $PSCl_3$ im geschlossenen Rohre auf 150^0 nach: $AsFl_3 + PSCl_3 = PSFl_3 + AsCl_3$. T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* **53**, 766; *Ber.* **21**, Ref. 884; *J. B.* **1888**, 527). — 3. Beim Erhitzen von $BiFl_3$ mit P_2S_5 nach 1). T. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 306; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 7; *Chem. N.* **59**, (1889) 236; *C.-B.* **1889** II, 19). — 4. Bei der Einw. von S oder Sb_2S_3 auf PFl_3Cl_2. POULENC (*Compt. rend.* **113**, 75; *Ber.* **24**, Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 414; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 548; *C.-B.* **1892** I, 146).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Durchsichtiges, farbloses Gas, T. E. THORPE u. J. W. RODGER, von höchst unangenehmem Geruche. POULENC. — DD. Gef. (für H: 1) 59.66 und 59.56; ber. 60.0. — Läßt sich im CAILLETET'schen Apparat bei 3.8° unter 7.6 Atm., bei 10.0° unter 9.4 Atm., bei 13.8° unter 10.3 Atm. und bei 20.3° unter 13 Atm. zur Verflüssigung bringen und stellt dann eine farblose, bewegliche Fl. dar. — Ist an der Luft selbstentzündlich und verbrennt mit einer blassen, gelbgrüngefärbten Flamme mit blauer Spitze zu PFl_5, P_2O_5 und SO_2. — Wird $PSFl_3$ schnell mit einer größeren Menge Luft gemischt, so entstehen während der Mischung wachsende Mengen weißer Dämpfe, bis endlich eine scharfe, von Licht- und Wärmeentwicklung begleitete Explosion erfolgt. Die Verbrennungstemperatur liegt sehr niedrig. — Beim Erhitzen des Gases in einer Glasröhre bedecken sich die Wände mit einem gelbgefärbten Überzuge, das Vol. des Gases verringert sich und wird nach einiger Zeit konstant. Der gasförmige Rückstand besteht aus $SiFl_4$, welches nach: $4PSFl_3 + 3Si = 3SiFl_4 + 4P + 4S$ gebildet wird. Gleichzeitig vereinigt sich aber ein Teil des P mit S, während ein anderer Teil oxydiert wird und mit den Basen des Glases Pyro- und Metaphosphate liefert. Wahrscheinlich tritt zuerst Zers. nach: $PSFl_3 = PFl_3 + S$ ein und PFl_3 zersetzt sich dann weiter nach: $4PFl_3 + 3SiO_2 = 3SiFl_4 + 4P + 3O_2$. — Durch den Induktionsfunken wird $PSFl_3$ sofort zerlegt; an den Platindrähten und den Gefäßwänden setzt sich ein lichtgelb gefärbter Beschlag ab, während das Gasvolum langsam abnimmt. — Das Funkenspektrum des Gases zeigt zuerst die Fl-Linien, die allmählich durch die P-Linien verdrängt werden, bis zuletzt nur noch die S-Linien zu bemerken sind. — Wl. in W. und Ae.; die ätherische Lsg. brennt mit grünlich gefärbter Flamme. T. E. THORPE u. J. W. RODGER.

c) *Chemisches Verhalten.* — Läßt man das Gas zu O treten, welcher in einem Eudiometer durch Hg abgesperrt ist, so sammelt es sich an der Oberfläche des Hg an und brennt ruhig mit gelbgefärbter Flamme ab; läßt man aber das Gas in einem langsamen Strome kleiner Blasen zu dem O aufsteigen, so verbrennen die ersten, sobald sie zu dem O gelangen, mit blauem Lichte. Hierauf sammelt sich eine größere Menge des Fluorides im O an, bis eine lebhafte Detonation mit Erscheinung eines glänzendgelben Lichtes auftritt. Eine zweite Detonation erfolgt erst, wenn wieder eine größere Menge des Fluorids zugelassen und der Druck der Mischung verstärkt worden ist. Trockener O und $PSFl_3$ können bei Ggw. einer genügend großen Menge der Oxydationsprodukte, ohne sich zu vereinigen, nebeneinander bestehen, wenn nur jede Spur von Feuchtigkeit ferngehalten wird. Die Vereinigung erfolgt unter Flammenerscheinung sofort, sobald man einen Streifen feuchten Filtrierpapiers in die Mischung bringt oder dieselbe an die Luft austreten läßt. 4 Vol. $PSFl_3$ vereinigen sich mit 5 Vol. O und die Kontraktion beträgt 3 Vol. Vermutlich findet Rk. nach: $PSFl_3 + O_2 = PFl_3 + SO_2$; $5PFl_3 + O_5 = 3PFl_5 + P_2O_5$ und $PFl_3 + O = POFl_3$ statt. Das Verhältnis dieser Prodd. zueinander ist von den Bedingungen, unter welchen die Rk. stattfindet, abhängig; P_2O_5 und SO_2 sind mit Sicherheit nachgewiesen. — Wird metallisches Na in dem Gase erhitzt, so brennt es mit roter Flamme und hinterläßt einen Rückstand, welcher bei der Behandlung mit W. selbstentzündlichen PH_3 entwickelt. — Greift Hg nicht an. — Wird in einem über Hg abgesperrten Gasvolum eine Platinspirale zu schwacher Rotglut erhitzt, so bildet sich ein schwarzes Sublimat von HgS und das Pt wird durch die Einw. von P und S in wenigen Minuten in eine schwarze, zerreibliche Masse verwandelt. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit ist der Gasrückstand frei von $SiFl_4$. Die Zers. erfolgt zunächst nach: $PSFl_3 = PFl_3 + S$; $5PFl_3 = 3PFl_5 + 2P$. — Beim Schütteln mit W. findet Zers. nach: $PSFl_3 + 4H_2O = H_2S + H_3PO_4 + 3HFl$ statt. T. E. THORPE u. J. W. RODGER; POULENC. — Ohne Einw. auf

H_2SO_4, CS_2 oder C_6H_6. — Gasförmiges NH_3 vereinigt sich mit $PSFl_3$ unter Wärmeentwicklung zu einer festen weißen M. nach: $PSFl_3 + 4NH_3 = 2NH_4Fl + P(NH_2)_2SFl$, (s. unter VII)). — Wird das Gas mit einer mäßig starken Alkalilösung gegeschüttelt, so wird es nach: $PSFl_3 + 6NaOH = Na_3PSO_3 + 3NaFl + 3H_2O$ absorbiert. — Wird von PbO_2 vollkommen absorbiert. — Wird durch Knallquecksilber bei Erschütterung zersetzt und scheidet dabei den gesamten S als HgS ab. T. E. THORPE u. J. W. RODGER.

		T. E. THORPE u. J. W. RODGER	
P	25.83	25.85	25.69
S	26.66	26.32	26.22
Fl	47.51		
$PSFl_3$	100.00		

VII. $P(NH_2)_2SFl$. *Amid des Phosphorsulfofluorides.* — Bildet sich unter starker Wärmeentwicklung bei der Einw. von NH_3 auf $PSFl_3$. 1 Vol. $PSFl_3$ scheint 4 Vol. NH_3 (Gef. 3.98 und 4.13 Vol.) zu absorbieren, um ein festes Prod. bilden zu können. Die Rk. verläuft also nach: $PSFl_3 + 4NH_3 = 2NH_4Fl + P(NH_2)_2SFl$. — Feste, weiße, schwach alkalisch reagierende und an der Luft zerfließende Masse. — Wird durch W. unter B. von Diamidothioorthophosphorsäure nach: $P(NH_2)_2SFl + H_2O = HFl + SP(NH_2)_2(OH)$ zersetzt. — Wird das Prod. mit wss. $CuSO_4$ versetzt, so entsteht nach einiger Zeit in der klaren Lsg. ein gelbweißgefärbter Nd., welcher sich schnell dunkel färbt und in CuS verwandelt. Aus dem Filtrate scheidet sich lange Zeit hindurch allmählich kristallinisches, blaßgrünlichblau gefärbtes $Cu_3(PO_4)_2,CuSiFl_6$ aus. F. E. THORPE u. J. W. RODGER (*J. Chem. Soc.* **55**, 318; *Chem. N.* **59**, 236; *C.-B.* **1889** II, 19; *Ber.* **23**, (1890) Ref. 7).

PHOSPHOR UND CHLOR.

GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Recherches* **2**, 176.

H. DAVY. *Schw.* **3**, 83 u. 89; *Gilb.* **39**, (1811) 6.

BERZELIUS. *Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 224.

SERULLAS. *Ann. Chim. Phys.* **42**, 25; *Schw.* **57**, (1829) 336; *Pogg.* **17**, 161.

WURTZ. *Compt. rend.* **24**, (1847) 288; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 472; *Ann.* **64**, (1847) 245; *J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 209; *J. B.* **1847/8**, 362.

CAHOURS. *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 369; *J. prakt. Chem.* **41**, 368; *Pharm. C.-B.* **1847**, 618; *J. B.* **1847/48**, 363; *Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 329; *Ann.* **70**, (1849) 39; *Pharm. C.-B.* **1848**, 75 u. 593; *J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 129; *J. B.* **1847/48**, 363.

PERSOZ u. BLOCH. *Compt. rend.* **28**, 86 u. 389; *Pharm. C.-B.* **1849**, 217; *J. B.* **1849**, 244.

GLADSTONE. *Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40; *J. B.* **1849**, 243; *Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 5; *Ann.* **74**, (1850) 88; *Pharm. C.-B.* **1850**, 707; *J. B.* **1850**, 276.

GERHARDT. *Compt. rend.* **34**, (1852) 755 u. 902; *Instit.* **1852**, 154; *Ann.* **82**, (1852) 127; **83**, (1852) 112; **87**, (1853) 66; *J. prakt. Chem.* **56**, (1852) 321; *Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 285; *Pharm. C.-B.* **1852**, 839; *J. B.* **1852**, 442.

GERHARDT u. CHIOZZA. *Compt. rend.* **36**, 1050; *Instit.* **1853**, 253; *Ann.* **87**, 290; *J. prakt. Chem.* **59**, 449; *Pharm. C.-B.* **1853**, 483; *J. B.* **1853**, 392.

H. SCHIFF. *Ann.* **102**, 111; *J. prakt. Chem.* **71**, 283; *C.-B.* **1857**, 565; *Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 218; *J. B.* **1857**, 104. — *Ann.* **106**, 116; *J. prakt. Chem.* **74**, 71; *J. B.* **1858**, 74.

R. WEBER. *Pogg.* **107**, 375; *Ber. Berl. Akad.* **1859**, 229; *J. prakt. Chem.* **76**, 406; *C.-B.* **1859**, 305; *Chem. Gaz.* **1859**, 249; *Instit.* **1859**, 291; *J. B.* **1859**, 77. — *Ber. Berl. Akad.* **1859**, 325; *J. prakt. Chem.* **77**, 65; *C.-B.* **1859**, 417; *Instit.* **1859**, 297; *J. B.* **1859**, 80.

BAUDRIMONT. *Compt. rend.* **51**, 823; *Rép. chim. pure* **3**, 114; *Z. Chem.* **1860**, 775; *J. B.* **1860**, 75. — *Compt. rend.* **53**, 468 u. 637; *Bull. soc. chim.* **3**, 117 u. 118; *Rép. chim. pure* **4**, (1861) 58 u. 60; *Z. Chem.* **1862**, 119, 120 u. 121; *J. B.* **1861**, 113. — *Ann.* **122**, (1862) 127; *J. B.* **1861**, 114. — *Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 5; *J. B.* **1864**, 139.

CHEVRIER. *Compt. rend.* **63**, (1866) 1003; *Instit.* **1867**, 12; *J. Pharm.* [4] **5**, (1866) 117; *J. prakt. Chem.* **100**, (1867) 481; *Z. Chem.* **1867**, 57; *J. B.* **1866**, 115. — *Compt. rend.* **68**, 1174; *Ber.* **2**, 282; *Z. Chem.* **1869**, 442; *J. B.* **1869**, 239.

Gewöhnlicher P verbrennt im Chlorgase mit blassem, grünlichem Licht, bei überschüssigem P zu PCl_3, bei überschüssigem Cl zu PCl_5. — In festem CO_2 verdichtetes Cl wirkt bei dieser Temp. nach SCHRÖTTER (*Compt. rend.* **20**, (1845) 193; *Ann.* **56**, (1845) 160) nicht auf P, nach DONNY u. MARESKA (*Compt. rend.* **20**, (1845) 817; *Ann.* **56**, (1845) 160) wirkt es auch bei -90^0 sehr heftig und nach DUMAS (*Compt. rend.* **20**, (1845) 293; *Ann.* **56**, (1845) 160) auch wenn der P selbst abgekühlt wurde, unter Explosion und Entzündung. — Roter P verbindet sich mit Cl bei gewöhnlicher Temp. ohne Lichterscheinung erst zu PCl_3, dann zu PCl_5; er entzündet sich in Chlor beim Erhitzen und verlischt wieder, wenn man mit dem Erhitzen aufhört. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **1**, (1848) 130; *Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1849) 406; *Compt. rend.* **27**, (1848) 427; *Ann.* **68**, (1848) 247; *J. B.* **1847/1848**, 336). — Fein verteilter roter P entzündet sich in Chlor schon bei gewöhnlicher Temp. und verbrennt sogleich zu PCl_5, ohne vorher PCl_3 zu bilden. PERSONNE (*Compt. rend.* **45**, 113; *J. Pharm.* [3] **32**, 273; *J. prakt. Chem.* **72**, 202; *J. B.* **1857**, 96). — In Chlorwasser löst er sich leichter als gewöhnlicher P, weil es mehr Berührungspunkte bietet. SCHRÖTTER. — Ein Prod. von der Zus. PCl_2 konnte durch Einw. von PJ_2 auf AgCl nicht erhalten werden. GAUTIER (*Compt. rend.* **78**, 286; *Ber.* **7**, 185; *J. B.* **1874**, 225). Vgl. bei PJ_2.

Nach der D. der Verbb. hat P zum Cl eine größere Verwandtschaft, als zum Brom. W. MÜLLER-ERZBACH (*Ann.* **221**, 125; *Ber.* **16**, 2913; *J. B.* **1883**, 27).

A. PCl_3. Phosphortrichlorid.

a) *Bildung.* — 1. Durch Vereinigung beider Bestandteile (siehe oben). — 2. Gewöhnlicher P entzieht unter B. von PCl_3 das Cl dem $HgCl_2$, GAY-LUSSAC u. THÉNARD, auch dem $FeCl_3$ und $CuCl_2$, nicht aber dem $PbCl_2$, GLADSTONE; er bildet mit JCl_3 unter heftiger Rk. eine Verb., die beim Erwärmen in J und PCl_3 zerfällt, GLADSTONE, setzt sich mit S_2Cl_2 unter Erwärmen bis auf 40^0 so um, daß bei der Dest. PCl_3 übergeht und S zurückbleibt, GAULTIER DE CLAUBRY (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 213), und reagiert mit Se_2Cl_2 und $SeCl_4$ unter Abscheidung von Se und B. von PCl_3. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 5; *J. B.* **1864**, 138). — 3. Bei der Einw. von SO_2Cl_2 auf roten, wohlgetrockneten P. Die Rk. $3SO_2Cl_2 + P_2 = 2PCl_3 + 3SO_2$ verläuft, wohl des vermehrten Kontaktes halber, schon bei gewöhnlicher Temp. außerordentlich lebhaft. KÖCHLIN u. HEUMANN (*Ber.* **15**, 1736; *J. B.* **1882**, 234). — Ebenso verhält sich $S_2O_5Cl_2$. HEUMANN u. KÖCHLIN (*Ber.* **16**, 479; *J. B.* **1883**, 296). — 4. Auch durch Einw. von Cl auf PJ_3 oder PBr_3 und durch Dest. dieser Verbb. des P mit $HgCl_2$ wird PCl_3 erhalten. GLADSTONE. — 5. PCl_5 zerfällt in der Hitze in PCl_3 und Chlor; es wird durch P, in der Hitze durch H, PH_3, J, HJ, Se, Phosphorselenid, durch viele Metalle, durch Bleiselenid und Antimonselenid zu PCl_3 reduziert (s. bei PCl_5). — 6. Bei heftigem Glühen von HPO_3 mit NaCl scheint sich etwas PCl_3 zu bilden. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. So auch beim Glühen von Natriumphosphat mit NH_4Cl. H. ROSE. — 7. Erhitzt man konz. wss. HCl mit rotem P einige Stunden auf 200^0, so entweicht beim Öffnen des Rohres viel PH_3, und PCl_3 bleibt zurück. Wahrscheinlich nach: $2P + 3HCl = PH_3 + PCl_3$. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 163; *J. B.* **1864**, 139). — 8. Neben gewöhnlichem P bei der Einw. von PJ_2 auf AgCl nach: $3PJ_2 + 6AgCl = 2PCl_3 + P + 6AgJ$. GAUTIER

(*Compt. rend.* **78**, 286; *Ber.* **7**, 185; *J. B.* **1874**, 225). — 9. Neben $POCl_3$ bei der Einw. von P_4O_6 auf PCl_5. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, 1019; *Ber.* **24**, Ref. 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — 10. Bei Einw. von gasförmigem Cl auf P_4O. LE VERRIER (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 174; **65**, (1837) 257; *Ann.* **27**, (1838) 167; *J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 18). — 11. Bei der Einw. von Cl auf P_2O bei Ggw. von CCl_4. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 961). — 12. Neben PFl_3 beim Erwärmen von PFl_3Cl_2 mit P auf 120°. POULENC (*Compt. rend.* **123**, 75; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 548; *C.-B.* **1892** I, 146). — 13. Beim Durchleiten von $POCl_3$ durch eine lange, mit Holzkohlenpulver gefüllte und zur Rotglut erhitzte Röhre nach: $POCl_3 + C = CO + PCl_3$. J. RIBAU (*Compt. rend.* **95**, 1160; *J. B.* **1882**, 272).

b) *Darstellung.* — 1. Man leitet trockenes Chlorgas — zu Anfang langsam, dann schneller — über gewöhnlichen P, welcher sich in einer tubulierten Retorte mit Vorlage befindet und erwärmt in dem Maße, in welchem sich bei Mangel an Phosphordampf PCl_5 zu bilden beginnt. Das Destillat wird bei Ggw. von freiem P einige Tage stehen gelassen, dann von diesem abgegossen und rektifiziert. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 129; *Rép. chim. pure* **1**, (1859) 281; *Ann.* **113**, (1860) 20; *J. B.* **1859**, 3) verwendet roten, im CO_2-Strome bei 160° getrockneten P oder destilliert ein Gemenge von HgCl mit rotem P. — Zur Vermeidung von Explosionen bedeckt man den P mit einer Schicht von PCl_3 und läßt die das Cl zuführende, weite Entwickelungsröhre in die Fl. eintauchen. C. GRÄBE (*Arch. phys. nat.* [3] **5**, 477; *J. B.* **1881**, 193). — Die Einw. des Cl auf den im geschmolzenen Zustande zugeführten P geschieht in einer durch einen Dampfmantel geheizten Retorte aus Fe, Cu, Phosphorbronze, Messing oder Ni, welche Metalle bzw. Legierungen bei einem Überschusse von P durch das Cl nicht angegriffen werden. FAHLBERG, LIST u. Co. (*D. R.-P.* 44832 (1887); *Ber.* **21**, (1888), Ref. 900; *C.-B.* **1889** I, 88). — Es ist am bequemsten, den P mit einer genügenden Menge von PCl_3 zu übergießen und in dieses Gemisch Cl einzuleiten; es setzt dies aber voraus, daß der Chlorstrom sehr regelmäßig ist, was sich bei der Anwendung von $NaClO_3$ und HCl, D. 1.10 bis 1.12, durch gut geregeltes Zufließen der Salzlösung zu letzterer sehr leicht bewirken läßt. Man kann ebensogut gewöhnlichen, wie roten P benutzen; sicherlich ist aber, speziell zu Unterrichtszwecken, die Anwendung von rotem P vorzuziehen. Für 50 g P genügt ein Kolben von 250 ccm Inhalt; die Röhre, welche zum Einleiten des Cl dient, darf nicht zu eng sein, nicht weniger als 9 mm Durchmesser haben. Um eine Verstopfung durch PCl_5 in derselben beseitigen zu können, muß sie durch einen Stopfen, der mit einem Glasstab versehen ist, verschlossen werden können, der aber nur bei Verwendung von rotem P nötig ist. Die aufsteigende Röhre des Fraktionierkolbens wird mit einem Kühler verbunden. Will man schnell arbeiten, so muß man einen intensiv wirkenden, am besten einen Kugelkühler verwenden, der unten unbedingt schräg abgeschnitten sein muß, damit das kondensierte PCl_3 leicht zurückfließen kann, und die Zuleitungsröhre muß gut in das ursprünglich zugegebene PCl_3 tauchen; berührt sie nur die Oberfläche, oder taucht sie anfangs nur wenig ein, so bildet das infolge der Reaktionswärme verdampfte PCl_3 in dem oberen Teile leicht zu große Mengen PCl_5. Es ist deshalb gut, nicht zu wenig PCl_3, auf 60 g gewöhnlichen P 50 ccm PCl_3, zuzugeben. Um die Röhre gut in den Kolben einsetzen zu können, schmilzt man den P vorher durch Eintauchen des Kolbens in w. W.; etwas PCl_5 bildet sich jedoch anfangs immer, doch wird dies im Verlaufe der Rk. durch das kondensierte PCl_3 heruntergespült. In $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden läßt sich die Umwandlung von 50 g gewöhnlichem P in PCl_3 leicht bewirken, wenn man dafür sorgt, daß der Chlorstrom so schnell ist, als es die Leistungsfähigkeit des Kühlers gestattet. Die Ausbeute an PCl_3 ist quantitativ; man erhält z. B. aus 51 g gewöhnlichen P und 85 g PCl_3 unter Verwendung von 1000 ccm HCl, D. 1.12, und 200 g $NaClO_3$ 220 g PCl_3. — Bei Anwendung von 50 g rotem P genügt es, 40 ccm PCl_3 zuzufügen, da die Rk. weniger energisch ist; man kann dann den Chlorstrom noch etwas schneller gehen lassen. Bei rotem P bildet sich anfangs in den oberen Teilen des Kölbchens gleichfalls PCl_5 und man bemerkt, da ein Teil des roten P in dem PCl_3 herumschwimmt, häufig in der Zuleitungsröhre ganz schwache Lichterscheinungen. Infolge der langsamer verlaufenden Einw. des roten P auf PCl_5 tritt gegen Ende der Operation leicht eine Verstopfung der Gaszuleitungsröhre ein, die man durch den Glasstab beseitigt. 50 g roter P, 75 g PCl_3 und das aus 95 g $NaClO_3$ entwickelte Cl lieferten z. B. 205 g PCl_3, welches absol. frei von P war. C. GRAEBE (*Ber.* **34**, 650; *C.-B.* **1901** I, 925). — 2. Man läßt zu 20 g

wohlgetrockneten roten P, der sich in einem Kölbchen mit Rückflußkühler befindet. 100 g SO_2Cl_2 aus einem Scheidetrichter fließen. P muß im Überschusse vorhanden sein, damit alles SO_2Cl_2 verbraucht wird, denn der Kp. des letzteren liegt so nahe an dem des PCl_3, daß eine Trennung durch fraktionierte Dest. unmöglich ist. Zum Schluß wird die Reaktionsmasse noch längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, was allerdings bei der Leichtflüchtigkeit des PCl_3 einen erheblichen Verlust zur Folge hat, und das Prod. zweimal destilliert. KÖCHLIN u. HEUMANN.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Wasserhelle, sehr dünne Fl., welche heftig zu Tränen reizend riecht. — Bildet an der Luft weiße Nebel. — Rötet trockenes Lackmuspapier nicht. H. DAVY.

D.	t°	Beobachter
1.45		H. DAVY.
1.6162	0°	PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 5; *J. B.* **1847/48**, 62).
1.6119	0°	H. L. BUFF (*Ann. Suppl.* **4**, (1865/66) 152; *Z. Chem.* **1866**, 374;
1.5971	10°	*J. B.* **1866**, 68).
1.4712	76°	
1.61294	0°	T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 330; *J. B.* **1875**, 19).
1.61275	0°	T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20).
1.46845	75.95°	

Erstarrt noch nicht bei —115°. NATTERER (*Pogg.* **62**, (1844) 133; *Berzel. J. B.* **25**, 54). Wird bei etwa —111.8° fest. Vgl. VON WROBLEWSKI u. K. OLZEWSKI (*Wied. Ann.* [2] **20**, 243; *J. B.* **1883**, 76).

Kp.	mm Druck	Beobachter
73.8°	760	REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, 701; *J. B.* **1863**, 70).
76°		H. L. BUFF.
76.7°	745.9	A. HAAGEN (*Pogg.* **131**, 122; *J. B.* **1867**, 110).
76° bis 78°		DUMAS.
78.3°	751.5	PIERRE.
78.5°	767	ANDREWS (*Chem. Soc. Quart. J.* **1**, (1849) 27; *Pogg.* **75**, (1848) 501; *Pharm. C.-B.* **1848**, 696; *J. B.* **1847/48**, 89).
78°		H. KOPP (*Ann.* **95**, 121; **96**, 153; *Pharm. C.-B.* **1855**, 769; *J. B.* **1855**, 18).
76.25°	768.2 (korr.)	T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 330; *J. B.* **1875**, 19).
78°		L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **83**, 333; *J. B.* **1876**, 77).
75.95°		T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20).
75°		KÖCHLIN u. HEUMANN.
75.5°		Br. PAWLEWSKI (*Ber.* **16**, 2633; *J. B.* **1883**, 135).

Kritische Temp.: 285.5°, PAWLEWSKI, 290.5° (direkt beobachtet: 285.5°). W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*J. Chem. Soc.* **63**, 1089; *C.-B.* **1893** II, 709).

Dampfdichte: Ber. 4.7464, REGNAULT. Gef. 4.875, DUMAS. — PCl_3 bewirkt, in der 100fachen Menge von $POCl_3$ gel., eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.48°. HUNTLY (*J. Chem. Soc.* **59**, 202; *Ber.* **24**, Ref. 621; *C.-B.* **1891** I, 859). — Gefrierpunktserniedrigung des C_6H_6 durch $POCl_3$ nach PICKERING (*Ber.* **24**, 1469; *C.-B.* **1891** II, 7):

Mol. PCl_3	0.05	0.2	0.4	1.6
C_6H_6	100	100	100	100
Mol.-Depr.	0.636	0.6305	0.6330	0.6382
Rel. Wert	93.9	93.1	93.5	94.4

Bildungswärme: P + Cl_3 = PCl_3 (fl.) . . . . + 75300 cal. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* **2**, 322; *Ber.* **16**, (1883) 37; *J. B.* **1883**, 155); P + Cl_3 = PCl_3 (fl.) . . . .

+ 76600 cal. BERTHELOT u. LOUGUININE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, (1875) 307; *J. B.* **1877**, 127). $P + Cl_3 = PCl_3$ . . . . + 75.8 Kal. J. OGIER (*Compt. rend.* **87**, 210; *C.-B.* **1878**, 618; *J. B.* **1878**, 98). BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 107). — *Totale Verdampfungswärme* für 1 kg: 67.24 Kal.; für 1 g-Mol.: 9.25 Kal. REGNAULT. — Bei 78.5° für 1 kg: 51.42 Kal.; für 1 g-Mol.: 7.1 Kal. ANDREWS. — *Spez. Wärme* bei konstantem Drucke und gleichen Geww.: 0.1346, gleichen Vol.: 0.6386. REGNAULT (*Compt. rend.* **36**, (1853) 676; *Ann. min.* [5] **4**, (1853) 37; *Instit.* **1852**, 129 u. 139; *Arch. phys. nat.* **23**, 65; *Phil. Mag.* [4] **5**, 473; *Pog.* **89**, 335; *Dingl.* **128**, 285; *Ann.* **88**, 184; *Pharm. C.-B.* **1853**, 321; *J. B.* **1853**, 80). — Bei gleichem Gew.: 0.1347; bei gleichem Vol. 0.6395. REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, 701; *J. B.* **1863**, 85). — *Lösungs- und Zersetzungswärme*: Das kalorische Äquivalent bei der Zers. von PCl_3 durch W. ist 94804. FAVRE u. SILBERMANN (*J. Pharm.* [3] **24**, 231, 311 u. 412; *Ann.* **88**, 170; *J. B.* **1853**, 25). 1 Äqu. PCl_3 entwickelt mit W. (1 T. PCl_3 auf 100 T. W. ungefähr) 63600 cal., mit KOH-Lösung (2 : 100) 132400 cal.; es bildet 3HCl (gelöst) und entwickelt 21200.3 cal. BERTHELOT u. LONGUININE (*Compt. rend.* **75**, 100; *C.-B.* **1872**, 515; *J. B.* **1872**, 70). Wärmeentwicklung beim Lösen von 1 Mol. in 1000 Mol. W.: +65140 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **6**, 710; *J. B.* **1873**, 66; *Ber.* **16**, 37; *J. B.* **1883**, 156). — *Verbindungswärme* bezogen auf äqu. Gasmengen (H = 1 g): 94804 Wärmeeinheiten. H. W. SCHRÖDER VAN DER KOLK (*Pogg.* **131**, (1867) 277 u. 408; *Z. Chem.* **1868**, 188; *J. B.* **1867**, 76).

Tension des Dampfes nach REGNAULT (*J. B.* **1863**, 65):

bei	0°	+10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
mm	37.98	62.88	100.55	155.65	233.78	341.39	485.63	674.33

S. auch P. DE MONDESIR (*Compt. rend.* **90**, 360; *J. B.* **1880**, 51); ANTOINE (*Compt. rend.* **107**, 778 u. 836; *J. B.* **1888**, 179). — Verminderung der Dampfspannung von PCl_3 durch organische Substanzen: F. M. RAOULT (*Compt. rend.* **104**, 1430; *J. B.* **1887**, 112).

Ausdehnung und Volum. — Zwischen —35° und +74.9°: $V = 1 + 0.0011286.t + 0.00000087288.t^2 + 0.000017924.t^3$. PIERRE.

T	V	T	V	T	V	T	V
0°	10000	30°	9603	60°	9262	90°	8952
5	9929	35	9543	65	9209	95	8902
10	9860	40	9484	70	9157	100	8851
15	9793	45	9427	75	9105	105	8801
20	9726	50	9371	80	9054	110	8750
25	9664	55	9316	85	9003	115	8698

PIERRE.

$V = 1 + 0.00113937.t + 0.00000166807.t^2 + 0.000000004012.t^3$ wahres Vol.

T	Vol.	Diff.	T	Vol.	Diff.
0°	100000		50°	106164	1314
10	101156	1156	60	107523	1359
20	102349	1193	70	108931	1408
30	103579	1230	80	110388	1457
40	104850	1271	75. 90	1.09784	

T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 330; *J. B.* **1875**, 19). — Bei 75.95°: 1.09827 (bei 0° = 1) T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20). — Mittlerer Ausdehnungskoeffizient von 100° bis 125°: 0.00489, von 125° bis 180°: 0.00417. Kontraktion bei 100°: 1.38%, bei 180°: 1.548%. L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **83**, 333; *J. B.* **1876**, 77). — Spez. Vol. beim Kp.: 93.9, H. KOPP; 93.62, 93.13 und 93.01, H. L. BUFF; 93.68, T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 330; *J. B.* **1875**, 19); 93.34, T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 237; *J. B.* **1880**, 20).

Kompressibilitätskoeffizienten bei 10° nach AMAGAT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, (1893) 68 u. 505; LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen*, 3. Aufl. 61):

Atm.	1 bis 500	500 bis 1000	1000 bis 1500	1500 bis 2000	2000 bis 2500	2500 bis 3000
K	72	54	45	38	33	29

S. auch E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **105**, 1121; *J. B.* **1887**, 151).

Oberflächenspannung: 2.097. W. Ramsay u. J. Shields (*J. Chem. Soc.* **67**, 1089; *C.-B.* **1893** II, 709). — Kapillaritätskonstanten nach W. Ramsay u. J. Shields (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 433; *J. Chem. Soc.* **68**, (1895) 1089; *C.-B.* **1893** II, 708 u. 1043; Landolt-Börnstein, *Tabellen*, 3. Aufl. 112):

	bei 16.4°	46.2°
a^2 mm²	3.49	28.71
$\alpha \frac{\text{dynen}}{\text{cm}}$	3.32	24.91

Brechungsvermögen der H-Linie α für PCl_3: $\frac{n\alpha - 1}{\delta} = 0.3222$; Refraktionsäquivalent: 44.30. A. Haagen. — Brechungsexponent n_0 für Na-Licht: 1.001740. Mascart (*Compt. rend.* **78**, 801; *Pogg.* **153**, 154; *J. B.* **1874**, 148; *Compt. rend.* **86**, 321; *J. B.* **1878**, 165); Brühl (*Z. physik. Chem.* **7**, 25; *C.-B.* **1891** I, 561). — Absorbiert, auch bei vollkommener Farblosigkeit, die chemischen Strahlen ganz vollständig. W. Allen Miller (*Phil. Trans.* **1863**, 1; *Chem. Soc. Quart. J.* [2] **2**, (1864) 59; *Phil. Mag.* [4] **25**, (1863) 304; *Arch. phys. nat.* [2] **17**, (1863) 329; *Instit.* **1863**, 261; *J. B.* **1863**, 105).

Leitet die Elektrizität nicht. H. Davy. — Die Leitfähigkeit des gereinigten PCl_3 erwies sich bei 25° und Einschaltung von 1000 bis 3000 S. gleich Null. P. Walden (*Z. anorg. Chem.* **25**, 211; *C.-B.* **1900** II, 1053). — DE. bei 18°: 3.72. Schlundt (*J. Phys. Chem.* **5**, (1901) 157 u. 503). — Assoziationsgrad: +1.02. W. Ramsay u. J. Shields (*J. Chem. Soc.* **63**, 1089; *C.-B.* **1893** II, 709). — Koeffizient der magnetischen Polarisation 0.51 (Faraday'sches Flintglas = 1 angenommen). Bertin (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 5; *Pogg.* **74**, (1848) 143; **75**, (1848) 420; *Compt. rend.* **26**, (1848) 216; *Instit.* **1848**, 53; *J. B.* **1847/1848**, 247).

d) *Chemisches Verhalten.* α) *Löslichkeit und Verhalten als Lösungsmittel.* — PCl_3 löst sich in fl. H_2S, und zwar nehmen 100 ccm H_2S 0.11 g PCl_3 unter Temperaturerhöhung auf; die Lsg. ist farblos und leitet den Strom. U. Antony u. G. Magri (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 206; *C.-B.* **1905** I, 1691). — PCl_3 löst in der Wärme noch etwas P; die Lsg. setzt an der Luft ein Häutchen von P ab. H. Davy. Sie scheidet am Tageslichte Phosphoroxydhydrat (s. S. 202), am Sonnenlichte schnell rotes P_4O ab. Leverrier (*Ann. Chim. Phys.* **65**, (1837) 259). Mit W. zersetzt sie sich unter Abscheidung von farblosem, durchsichtigen P, welcher hartnäckig Cl zurückhält. Berzelius. — Es löst J zu einer roten Fl., ohne mit ihm eine Verb. zu bilden. Gladstone. — Es löst $PSBr_3$, A. Michaelis (*Ber.* **5**, 4; *Ann.* **164**, 39; *J. B.* **1872**, 202), etwas B_2S_3. H. Moissan (*Compt. rend.* **115**, 203; *C.-B.* **1892** II, 445). — Das Lösungsvermögen für anorganische Salze ist sehr gering; selbst Körper, wie sublimiertes $FeCl_3$, $HAuCl_4$, Tetraäthylammoniumjodid sind swl. Leicht lösen sich hingegen die wasserfreien Chloride, Bromide und Jodide des As, Sb und Sn ($AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3, $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3, $SnCl_4$, $SnBr_4$ und SnJ_4), wobei die Jodide gelbgefärbte Lsgg. liefern. Von organischen Verbb. löst das PCl_3 die mannigfaltigsten Klassen und mit großer Leichtigkeit aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Säuren, Ketone, Ester, tertiäre Basen; die primären und sekundären reagieren unter Zischen unter B. von schwerlöslichen Verbb., während tertiäre Basen, wie Chinolin, Dimethylanilin usw. klare Lsgg. geben. Die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Säuren in PCl_3 ergab sich als so gering, daß sie für praktische Zwecke gleich Null gesetzt werden kann. Dem PCl_3 kommt also für Salze und Säuren keine ionisierende Kraft zu. P. Walden. — In PCl_3 ist SnJ_4 sll., SbJ_3 und AsJ_3 schwerer l. SnJ_4 nähert sich in PCl_3 dem normalen Werte des Mol.-Gew., SbJ_3 beginnt mit $^1/_3$ des Mol.-Gew. und steigt bei höherer Konz. bis über den $1^1/_2$-fachen Wert; AsJ_3 zeigt ungefähr halbe Molekulargröße. E. Beckmann (*Z. anorg. Chem.* **51**, 96; *C.-B.* **1906** IIb, 1637). — Zersetzt sich beim Aufbewahren langsam in P und PCl_5. Casselmann (*Ann.* **83**, (1852) 247).

β) *Gegen Elemente.* — Absorbiert O, indem es sich in $POCl_3$ verwandelt. Brodie (Odling's *Handbuch* **1**, 297). Die Oxydation ist auch bei dreitägigem Sieden sehr unvollständig. PCl_3 zeigt bei gewöhnlicher Temp. keine sehr starke, mit wachsender Temp. aber schnell zunehmende Affinität zu Sauerstoff. A. Michaelis (*Jenaische Z. Med.*

Naturw. **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). — Es geht unter der Einw. von Ozon in $POCl_3$ über. IRA REMSEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **11**, 365; *Ber.* **9**, 1872; *J. B.* **1876**, 204). — Der Dampf verbrennt an der Kerzenflamme. H. DAVY. — S wirkt nicht beim Kp., GLADSTONE, bei 130° bildet er $PSCl_3$. L. HENRY (*Ber.* **2**, 638; *J. B.* **1869**, 239). PCl_3 liefert bei der Einw. von Fl unter Flammenerscheinung ein aus Cl und PFl_5 bestehendes Gasgemenge. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900) S. 134). — Vereinigt sich mit Cl zu PCl_5. SCHRÖTTER; DONNY u. MARESKA; DUMAS; PERSONNE. — Erwärmt sich mit Br, bildet aber nur in der Kältemischung eine Verb. WICHELHAUS (*Ber.* **1**, 80; *Ann. Suppl.* **6**, 257; *C.-B.* **1868**, 1012; *J. B.* **1868**, 148). Die B. einer Verb. von PCl_3 und Br erfolgt auch bei gewöhnlicher Temp. und beim Erhitzen. MICHAELIS (*Ber.* **5**, (1872) 9, 411 und 414; *J. B.* **1872**, 198 und 200); PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, (1871) 868; *J. B.* **1872**, 199). — Wird Br zu PCl_3 hinzugesetzt, so vereinigen sich zwei At. Br mit einem Mol. des Chlorides; wird mehr Br hinzugefügt, so wird noch ein At. Cl durch Br ersetzt und es bildet sich PCl_2Br_3. Setzt man noch mehr Br hinzu, so vereinigt sich dasselbe mit dem letzteren Prod. zum Teil unter B. von PCl_2Br_5. Bei niederer Temp. kann sogar noch mehr Br damit in Verb. treten. Sämtliche Chloratome des PCl_3 können durch Br, selbst wenn es monatelang mit einem großen Überschusse von Br in Berührung, nicht ersetzt werden. A. L. STERN (*J. Chem. Soc.* **49**, 815; *J. B.* **1889**, 362). — Br sinkt in PCl_3 zu Boden, ohne sich damit zu vermischen, setzt man aber noch etwas J hinzu, so tritt unter heftiger Wärmeentwicklung Rk. nach: $PCl_3 + J + 5Br = PBr_5 + JCl_3$ ein. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40; *J. B.* **1849**, 243). — JBr_5 erzeugt PBr_5 und PJ_3; auch erfolgt auf Zusatz von J zu dem Gemenge von PCl_3 und Br heftige Einw. und beim Erkalten Ausscheidung von PBr_5. BAUDRIMONT (s. auch PCl_5,JCl). — Vereinigt sich nicht mit Jod, WURTZ, aber mit einer Lsg. von Jod in Eisessig tritt B. von P_2J_4 ein. H. RITTER (*Ann.* **95**, (1885) 210; *Pharm. C.-B.* **1855**, 814; *J. prakt. Chem.* **97**, (1856) 132; *J. B.* **1855**, 504). — Wenn man J mit PCl_3 mischt, färbt sich die Fl. rotbraun bis violett, während ein Teil des J gelöst wird. Läßt man diese Fl. mit feuchter Luft in Berührung, so wird eine gelbrotgefärbte Substanz abgeschieden, welche, von der überstehenden Fl. getrennt und mit W. gewaschen, ein gelbgefärbtes Pulver liefert. Das Waschwasser enthält H_3PO_3, HJ und HCl. Leitet man längere Zeit einen Strom von trockener Luft durch die Lsg. von J in PCl_3, so findet keine Veränderung in dieser Fl. statt, wohl aber, wenn man anstatt trockener Luft einen Strom von feuchter Luft anwendet, wobei sich die Fl. entfärbt. Läßt man eine Lsg. von J in PCl_3 einige Tage stehen, so wird sie etwas entfärbt, hat jedoch immer noch eine schwach braune Farbe, welche von freiem J herrührt. Aus einer solchen Lsg. läßt sich die Verb. PCl_3J_2 isolieren. CHARLES G. MOOT (*Ber.* **13**, 2029; *J. B.* **1880**, 275).

PCl_3 entzündet Kalium, GLADSTONE, welches auch im Dampfe von PCl_3 mit lebhaftem Glanze verbrennt. H. DAVY. — As scheidet beim Erhitzen mit PCl_3 nur wenig P ab. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 110; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, 449; *J. B.* **1871**, 249). PCl_3 und As reagieren, wohl wegen der Unlöslichkeit von As in PCl_3, selbst bei 320° nicht miteinander; fügt man aber etwas $AsCl_3$ hinzu, so entsteht bei zwölfstündigem Erhitzen auf 200° nahezu die berechnete Menge $AsCl_3$. F. KRAFFT u. R. NEUMANN (*Ber.* **34**, 565; *C. B.* **1901** I, 828). Zersetzt sich mit Sb in $SbCl_3$ und Phosphor. BAUDRIMONT. — Aus 2.74 g PCl_3 und 6.4 g Sb wurden bei vierstündigem Erhitzen auf 200° 0.62 g P und 4.53 g $SbCl_3$ erhalten. F. KRAFFT u. R. NEUMANN. — Bi scheidet beim Erhitzen mit PCl_3 nur wenig P ab. MICHAELIS. — Zn scheidet bei 100° P ab und bildet $ZnCl_2$. CASSELMANN. — PCl_3 während 12 Stunden mit Zn auf 290° erhitzt, liefert nur geringe Mengen eines rötlich gefärbten Körpers. REINITZER u. GOLDSCHMIDT (*Ber.* **13**, 850; *Ber. Wien. Akad.* **81** II, 820; *J. B.* **1880**, 273). — PCl_3 und trockenes Zinkpulver wirken nicht wahrnehmbar aufeinander ein; auf Zusatz von W. entsteht eine klare Flüssigkeit. G. DENIGÈS (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 787; *C. B.* **1890** I, 377). — Bildet mit glühender Eisenfeile $FeCl_3$ und Eisenphosphid. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Beim Erhitzen mit Fe bildet sich Fe_4P_3, mit Ni zuerst Ni_5P_2, später Ni_2P; Co reagiert erst bei lichter Rotglut unter B. von Co_2P. A. GRANGER (*Compt. rend.* **123**, 176; *Ber.* **29**, Ref. 619; *C.-B.* **1896** II, 530). — Beim Erhitzen von Cu mit PCl_3 im Rohre oder beim

Überleiten von Dampf von PCl_3 über schwach erhitztes Cu bildet sich das kristallinische CuP_2. A. Granger (*Compt. rend.* **120**, 923; *Ber.* **28**, Ref. 412; *C.-B.* **1895** I, 1108; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 873; *C.-B.* **1895** II, 889). — Verändert Ag und Pt nicht. Gladstone.

γ) *Gegen H_2O.* — Bildet mit W. allmählich unter Erhitzung HCl u. H_3PO_3 nach: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$. H. Davy. — W. oder eine zur völligen Zers. in H_3PO_3 und HCl unzureichende Wassermenge bewirkt beim Erhitzen Abscheidung von rotem P und B. von H_3PO_4 nach: $5PCl_3 + 12H_2O = 3H_3PO_4 + 15HCl + 2P$; oder, da zunächst H_3PO_3 gebildet wird: $PCl_3 + 4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + 3HCl + 2P$. Kraut. — Wird PCl_3 in Eiswasser unter stetem Umrühren eingetropft, mit der Vorsicht, daß kein unzersetztes Chlorid am Boden bleibt, so setzt sich aus der kaum sichtbar getrübten Fl. wenn überhaupt, so doch erst nach mehreren Tagen eine äußerst zarte Phosphorhaut ab; beim Eintropfen in siedendes W. bringt dagegen jeder Tropfen lebhaftes Zischen und Feuererscheinung, sowie eine dicke Abscheidung von rotem P hervor; bei Anwendung von mäßig warmem W. tritt keine Feuererscheinung auf. K. Kraut (*Ann.* **158**, 332; *Z. Chem.* **1871**, 320; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 71; *J. B.* **1871**, 245). — Die Feuererscheinung tritt nie auf, wenn die Luft aus dem Gefäße entfernt wird; die Rk. verläuft nach: 1) $4P(OH)_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$; 2) $PH_3 + PCl_3 = 2P + 3HCl$. A. Geuther (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 112; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, 440; *J. B.* **1871**, 246). — Bringt man PCl_3 in kleinen Mengen in W. von gewöhnlicher Zimmertemperatur, ohne dasselbe bei der Einw. zu kühlen, so bleibt die Fl. zunächst völlig klar. Sobald aber eine gewisse Quantität PCl_3 zersetzt und dadurch die Temp. gestiegen ist, trübt sich die Fl. und es beginnt eine Abscheidung von — allerdings wenig — P. Tropft man dagegen PCl_3 in sd. W., so scheidet sich keine Spur P aus. Läßt man PCl_3 in mit Eis gekühltes W. eintropfen, so bleibt dies auch klar, trübt sich aber beim Erwärmen unter Abscheidung von wenig P. Vielleicht bildet sich in der Kälte etwas H_3PO_3, die dann die Veranlassung zur Abscheidung von P gibt. Michaelis (*Ber.* **8**, 504; *J. B.* **1875**, 176). — Eine Abscheidung bei Anwendung von W. von gewöhnlicher Temp. tritt nur bei unreinem, $AsCl_3$ enthaltendem PCl_3 auf und der ausgeschiedene Körper besteht nicht aus P, sondern aus Arsen. A. Geuther (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. Supplementheft 116; *J. B.* **1876**, 201). — Mit überschüssigem W. reagiert PCl_3 nach: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$; läßt man aber eine geringe Menge W. auf PCl_3 einwirken, so findet auch B. von POCl nach: $PCl_3 + H_2O = 2HCl + POCl$ statt. A. Besson (*Compt. rend.* **125**, (1897) 771; *C.-B.* **1898** I, 95). — Betr. der Geschwindigkeit der Zers. von PCl_3 durch Wasser: G. Carrara u. J. Zoppelari (*Gazz. chim. ital.* **26** I, 493; *Ber.* **29**, Ref. 624; *C.-B.* **1896** II, 332).

δ) *Gegen Säuren, Säureanhydride und -chloride.* — N_2O_3 bildet, langsam zu stark abgekühltem PCl_3 tretend, $P_2O_3Cl_4$, P_2O_5, $POCl_3$, NOCl, N und wenig NO. Geuther u. Michaelis (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). — Bei der Einw. von HNO_2 oder HNO_3 findet eine sehr heftige Explosion statt. Persoz u. Bloch (*Compt. rend.* **28**, 86; *Pharm. C.-B.* **1849**, 217; *J. B.* **1849**, 244). — SO_2 mischt sich mit PCl_3; auch bei 140° erfolgt keine Zersetzung; fl. SO_2 bildet beim Durchleiten mit PCl_3 durch ein glühendes Rohr $POCl_3$ und $PSCl_3$ unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel. Michaelis (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, (1870) 239; **7**, (1871) 110; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 449; *J. B.* **1870**, 280; **1871**, 247). — SO_3 wird unter heftiger Entw. von SO_2 und B. von $POCl_3$ zersetzt. Armstrong; Michaelis (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). Dabei treten nach Michaelis keine Nebenprodukte auf; nach Armstrong (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, 255; *Proc. Roy. Soc.* 18, 502; *Ber.* **3**, 730; *J. B.* **1870**, 397) bildet sich, je nach der Menge des SO_3, eine wechselnde Menge eines Prod., welches zwischen 120° und 170° siedet, und dabei jedesmal einen P, Cl und S enthaltenden Rückstand hinterläßt, vielleicht PO_2Cl. S. auch H. Rose (*Pogg.* **44**, (1838) 304). — Konz. H_2SO_4 entwickelt erst bei längerem Stehen und sehr lebhaft beim Erwärmen SO_2 und HCl unter B. von P_2O_5 und SO_3HCl nach: $2PCl_3 + 3H_2SO_4 = 2SO_2 + 5HCl + HSO_3Cl + P_2O_5$. Michaelis. Die Einw. von PCl_3 auf H_2SO_4 verläuft nach: $2H_2SO_4 + PCl_3 = HSO_3Cl + SO_2 + HPO_3 + 2HCl$. A. Geuther (*Ber.* **5**, 925; *J. B.* **1872**, 179). — Wirkt bei 160° auf Thionylchlorid nach: $3PCl_3$

$+ SOCl_2 = PCl_5 + POCl_3 + PSCl_3$ ein. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). — Chlorsulfonsäure wirkt schon in der Kälte unter Entw. von SO_2 und HCl; Pyrosulfurylchlorid bildet in der Kälte PCl_5, SO_2 und $POCl_3$. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 110; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, 449; *J. B.* **1871**, 247). — Die Einw. von PCl_3 auf SO_3HCl verläuft nach: $HSO_3Cl + PCl_3 = POCl_3 + SO_2 + HCl$. A. GEUTHER (*Ber.* **5**, 925; *J. B.* **1872**, 179). — Bringt man PCl_3 mit SeO_2 zusammen, so färbt sich das Gemenge unter Wärmeentwicklung rot, verändert sich in der Kälte aber weiter nicht; beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohre auf 100°, später auf 110°, wirken die Substanzen nach: $SeO_2 + 2PCl_3 = Se + 2POCl_3$ ein. PCl_3 und $SeOCl_2$ dürfen der starken Wärmeentwicklung wegen nur tropfenweise unter Abkühlung zusammengebracht werden; die Zers. verläuft nach: $3SeOCl_2 + 3PCl_3 = SeCl_4 + 2SeCl + 3POCl_3$. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 99; *J. B.* **1870**, 247; *C.-B.* **1870**, 663). — Bei der Einw. von HBr auf PCl_3 konnte nur PCl_3 und PBr_3 isoliert werden, doch scheint die B. von Chlorobromiden, welche sich beim Destillieren zersetzen, nicht ausgeschlossen. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 814; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092). — Reagiert mit gasförmigem HJ schon bei gewöhnlicher Temp. unter Erhitzung und B. von HCl und PJ_3. HAUTEFEUILLE (*Bull. soc. chim.* **7**, 198; *Compt. rend.* **64**, 608; *Instit.* **1867**, 90; *Z. Chem.* **1867**, 303 u. 334; *J. B.* **1867**, 173). — Auf P_4O_6 wirkt PCl_3 bei gewöhnlicher Temp. und beim Kp. kaum ein, bei etwa 180° werden PCl_5, P_2O_5 und P gebildet. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — H_3PO_2 wirkt nach: $4H_3PO_2 + 2PCl_3 = P_4O + H_3PO_3 + H_3PO_4 + 6HCl$. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, 45; *C.-B.* **1900** I, 164). — Reagiert mit H_3PO_3 unter B. von P_4O_6. NACQUET (*Grundz. der mod. Chem. Berlin* **1868**, 218). — Beim Erhitzen einer konz. Lsg. von H_3PO_3 mit PCl_3 tritt Rk. nach: $PCl_3 + H_3PO_3 = 3HCl + P_2O_3$ und $2P_2O_3 = P_2O + P_2O_5$ ein. A. BESSON (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1032; *C.-B.* **1898** I, 176; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, 582; *C.-B.* **1900** II, 364; *Compt. rend.* **132**, 1556; *C.-B.* **1901** II, 263). — Wirkt auf H_3PO_4 beim Erwärmen im Wasserbade nach: $3H_3PO_4 + PCl_3 = 3HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$, auf H_3PO_3 unter B. von gewöhnlichem P und H_3PO_4, welche dann mit gleichzeitig entstehender HPO_3 Pyrophosphorsäure bildet; reagiert mit $H_4P_2O_7$ bei direktem Erhitzen nach: $3H_4P_2O_7 + PCl_3 = 6HPO_3 + H_3PO_3 + 3HCl$ unter gleichzeitiger Abscheidung von rotem P; wirkt auf H_3PO_2 sehr lebhaft nach: $3H_3PO_2 + PCl_3 = 2H_3PO_3 + 2P + 3HCl$. A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] **8**, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 226). — Wirkt auf B_2O_3 selbst bei zweiwöchentlichem Erhitzen auf 200° nicht ein. G. GUSTAVSON (*Zeitschr. Chem.* **1870**, 521; *J. B.* **1870**, 285). — Aus As_2O_3 scheidet PCl_3 bei 110° As ab und zersetzt es bei 130° vollständig in As und $AsCl_3$ neben P_2O_5 nach: $5As_2O_3 + 6PCl_3 = 4As + 6AsCl_3 + 3P_2O_5$. Auf As_2O_5 wirkt PCl_3 selbst beim Erhitzen bis auf 200° gar nicht ein. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). — Sb_2O_3 erzeugt roten P und $SbCl_3$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 239; *J.B.* **1870**, 281). — Sb_2O_5 wirkt nach: $Sb_2O_5 + 2PCl_3 = 2SbCl_3 + P_2O_5$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 110; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, 449; *J. B.* **1871**, 249). — WoO_3 färbt sich selbst bei 200° nur oberflächlich grün, ohne durch PCl_3 verändert zu werden. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 110; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, 449; *J. B.* **1871**, 250). — MoO_3 färbt sich in Berührung mit PCl_3 unter Erwärmen blau, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 160° braun nach: $MoO_3 + PCl_3 = MoO_2 + POCl_3$ und $3MoO_3 + 2POCl_3 = 3MoO_2Cl_2$

$+ P_2O_5$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* 7, 110; *J. prakt. Chem.* [2] 4, 449; *J. B.* **1871**, 249). — SnO_2 reagiert bei 160⁰ nach: $5SnO_2 + 4PCl_3 = 4SnCl_2 + SnCl_4 + 2P_2O_5$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* 7, 110; *J. prakt. Chem.* [2] 4, 449; *J. B.* **1871**, 249). — CrO_2Cl_2 darf man wegen der Heftigkeit der Einw. nur tropfenweise zu stark abgekühltem PCl_3 fließen lassen. Jeder Tropfen verursacht lebhaftes Zischen und Feuererscheinung, die jedoch nur zuerst sichtbar ist, indem sich die Retorte bald mit einem undurchsichtigen, blaugrün gefärbten Anfluge beschlägt. Die letzten Tropfen verursachen zuweilen Detonation. Die Rk. verläuft nach: $4CrO_2Cl_2 + 6PCl_3 = 4CrCl_3 + PCl_5 + 3POCl_3 + P_2O_5$, bzw. $6CrO_2Cl_2 + 9PCl_3 = 6CrCl_3 + 7POCl_3 + P_2O_5$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* 7, 110; *J. prakt. Chem.* [2] 4, 449; *J. B.* **1871**, 248).

ε) *Gegen NH_3, H_2S, PH_3, AsH_3, SbH_3 und SiH_4.* — Über die Einw. von NH_3 auf PCl_3 vgl. S. 206 unter Phosphor, S. 208 unter PN_2H_3. — H_2S gibt unter Wärmeentwicklung HCl und P_2S_3. SERULLAS. BAUDRIMONT. — PH_3 erzeugt HCl und gewöhnlichen P, welcher sich am Lichte schnell rötet. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 307). R. MAHN (*Z. Chem.* **1869**, 729; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **5**, 158; *J. B.* **1869**, 235). Reiner PH_3 wirkt nur sehr langsam auf PCl_3 ein; die Dämpfe von P_2H_4 sind vorzugsweise wirksam; auch bildet sich neben HCl nicht freier P, sondern P_4H_2. DE WILDE (*Ber.* **16**, 216; *Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, 771; *J. B.* **1883**, 323). PH_3 wirkt bei gewöhnlicher Temp. unter B. von P_4H_2 und nicht von P ein. BESSON (*Compt. rend.* **111**, (1890) 972; *Ber.* **24**, (1891), Ref. 67; *C.-B.* **1891** I, 253). — Vollkommen trockener AsH_3 wirkt nach: $AsH_3 + PCl_3 = PAs + 3HCl$. JANOWSKY (*Ber.* **6**, 216; *J. B.* **1873**, 230). — SbH_3 reagiert mit PCl_3 nicht. R. MAHN (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **5**, 162; *Z. Chem.* **1869**, 729; *J. B.* **1869**, 286). — SiH_4 wirkt kaum merklich ein. R. MAHN (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **5**, 163; *J. B.* **1869**, 248).

ζ) *Gegen Oxyde, Sulfide, Halogenide und sonstige Verbindungen.* — Bei der Einw. von NO_2 auf stark abgekühltes PCl_3 erhält man neben $POCl_3$ das Chlorid der Pyrophosphorsäure, $P_2O_3Cl_4$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). — MnO_2 wird durch PCl_3 nicht verändert. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 110; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, 449; *J. B.* **1871**, 247). — PbO wird bei 160⁰ nicht, beim direkten Erhitzen aber unter B. von Pb reduziert nach: $6PbO + 2PCl_3 = Pb(PO_3)_2 + 3PbCl_2 + 2Pb$. — PbO_2 wirkt beim Erhitzen unter Feuererscheinung nach: $4PbO_2 + 4PCl_3 = Pb(PO_3)_2 + 3PbCl_2 + 2POCl_3$. MICHAELIS. — Fe_2O_3 wird von PCl_3 nicht angegriffen. MICHAELIS. — CuO reagiert bei 160⁰ nach: $17CuO + 5PCl_3 = 2Cu_3(PO_4)_2 + 10CuCl + CuCl_2 + POCl_3$. MICHAELIS. — Über glühenden Zinnober geleiteter PCl_3-Dampf bildet HgCl und $HgCl_2$, ein Quecksilberthiophosphid, welches im Überschuß des PCl_3 verschwindet und zu gelbem P_2S_3 wird, und grüngelbe Nadeln unbekannter Zus. BAUDRIMONT. — Gefälltes HgO wirkt schon in der Kälte, kristallisiertes erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre nach: $17HgO + 5PCl_3 = 2Hg_3(PO_4)_2 + 10HgCl + HgCl_2 + POCl_3$. MICHAELIS. — Bi_2O_3 zersetzt sich mit PCl_3 beim Erhitzen im Rohr auf 160⁰ unter B. von $BiPO_4$, $POCl_4$, BiOCl und $BiCl_2$. MICHAELIS.

Beim Überleiten über glühendes BaS (K_2S oder CaS) bildet dampfförmiges PCl_3 unter Erglühen $BaCl_2$ und P_2S_3; es bildet mit Sb_2S_3 bei Rotglut $SbCl_3$ und P_2S_3, bei langsamem Überleiten auch eine rote, Sb, S und P enthaltende Verb., welche in überschüssigem PCl_3 verschwindet; ähnlich wirkt es auf PbS und bildet auch hier ein Thiophosphid. BAUDRIMONT.

PH_4J zersetzt sich mit PCl_3 unter B. von HCl, PH_3, P_4H_2 und P_2J_4. DE WILDE (*Ber.* **16**, 217; *Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, 774; *J. B.* **1883**, 324). — BBr_3 addiert sich unter B. der kristallinischen Verb. $PCl_3,2BBr_3$. TARIBLE (*Compt. rend.* **132**, 83; *C.-B.* **1901** I, 361). — Bei sechsstündigem Erhitzen mit S_2Cl_2 auf 160° verläuft die Rk. nach: $3PCl_3 + S_2Cl_2 = 2PSCl_3 + PCl_5$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). — Reagiert mit $SeCl_4$ nach: $6PCl_3 + 7SeCl_4 = 3(2PCl_5,SeCl_4) + 2Se_2Cl_2$. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 5; *J. B.* **1864**, 139). — Durch Erhitzen mit KBr bei Ausschluß von W. und von O wird PCl_3 nicht angegriffen; durch KJ wird es unter gleichen Umständen leicht in das Jodid verwandelt. H. L. SNAPE (*Chem. N.* **74**, 27; *Ber.* **29**, Ref. 1101; *C.-B.* **1896** II, 529. — Bildet bei der Einw. von $AsFl_3$, AgFl oder $ZnFl_2$ unter Ausschluß von Feuchtigkeit PFl_3. MOISSAN (*Compt. rend.* **100**, 272; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 98; *Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 286; *C.-B.* **1890** I, 417). — Vereinigt sich nicht mit $SnCl_2$. CASSELMANN. — Verbindet sich mit $PtCl_2$ zu $PCl_3,PtCl_2$. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, 1287; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 97; *C.-B.* **1870**, 438; *J. B.* **1870**, 384). S. auch A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, 34; *C.-B.* **1905** I, 503). — PCl_3 vereinigt sich mit $TiCl_4$ schon beim Vermischen zu $PCl_3,TiCl_4$. A. BERTRAND (*Monit. scient.* [3] **10**, 1331; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, 565; *J. B.* **1880**, 332). — Vereinigt sich mit $SbCl_5$ nach: $PCl_3 + 2SbCl_5 = SbCl_3 + PCl_5,SbCl_5$. KÖHLER (*Ber.* **13**, 875; *J. B.* **1880**, 335). — Verbindet sich mit AuCl zu $PCl_3,AuCl$. L. LINDET (*Compt. rend.* **98**, 1382; *Bull. soc. chim.* [2] **42**, 70; *J. prakt. Chem.* [2] **30**, 136; *J. B.* **1884**, 451); mit AuBr schwierig zu $PCl_3,AuBr$. L. LINDET (*Compt. rend.* **101**, 164; *J. prakt. Chem.* [2] **32**, 494; *J. B.* **1885**, 567). — Reagiert mit $PbFl_2$ unter B. von $PbCl_2$ und PFl_3. A. GUNTZ (*Compt. rend.* **103**, 58; *J. B.* **1886**, 364). — Bei der Zers. eines Gemenges von 3 Mol. PCl_3 und 2 Mol. $AsCl_3$ wird eine beträchtliche Menge von amorphem, braunschwarzem As erhalten. A. GEUTHER (*Ann.* **240**, 208; *J. B.* **1887**, 430). — Durch Überleiten von PCl_3 mit N über Mg_3N_2 bei Rotglut wird kein Phosphornitrid erhalten. E. A. SCHNEIDER (*Z. anorg. Chem.* **7**, 358; *C.-B.* **1894** II, 961). — $KClO_3$ wirkt sehr heftig aber glatt unter B. von $POCl_3$ nach: $KClO_3 + 3PCl_3 = 3POCl_3 + KCl$. E. DERVIN (*Compt. rend.* **97**, 576; *Ber.* **16**, 2491; *J. B.* **1883**, 324). — Bei zweitägigem Erhitzen von PCl_3 mit $K_2Cr_2O_7$ auf 166° tritt zum Teil B. von Kaliumchlorochromat ein, vielleicht nach: $30K_2Cr_2O_7 + 42PCl_3 = 18KCrO_3Cl + 15KPO_3 + 42CrO_2 + 27KCl + 27POCl_3$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 110; *J. prakt. Chem.* [2] **4**, 449; *J. B.* **1871**, 248).

η) *Gegen organische Verbindungen.* — Das PCl_3 zersetzt viele sauerstoffhaltige organische Verbb., namentlich Alkohole, Säureanhydride, Säuren, Salze und zusammengesetzte Äther unter B. von Cl-Verbb., von H_3PO_3 oder davon abgeleiteten Verbb. und häufig auch unter Entw. von HCl. Vgl. die Handbücher der organischen Chemie. — Verhalten als Chlorüberträger bei der Chlorierung organischer Substanzen: A. G. Page (*Ann.* **225**, 196; *J. B.* **1884**, 469).

e) *Physiologisches Verhalten.* — PCl_3 ruft bei einem Gehalte in der Luft von ungefähr 0.004 mg im Liter verhältnismäßig nur geringe Krankheitserscheinungen bei sechsstündiger Beobachtungszeit hervor; 0.01 bis 0.02 mg pro Liter bedingt noch nicht das Auftreten schwerer Symptome im Verlaufe von einer Stunde, dagegen 0.3 bis 0.5 mg pro Liter Luft schon schwere Zerstörungen im Tierkörper im Verlaufe der ersten Beobachtungsstunden. Tödlicher Ausgang wird beim Tiere bei 3 mg pro Liter beobachtet, wobei der Tod schon nach 3 Stunden erfolgt. P. W. BUTJAGIN (*Arch. Hyg.* **49**, (1904) 307; *C.-B.* **1905** I, 8).

f) *Verwendung.* — Zur Bestimmung von Molekulargrößen: E. BECKMANN (*Z. anorg. Chem.* **51**, 96; *C.-B.* **1906** IIb, 1637). — Über eine Explosion beim Öffnen einer mit PCl_3 gefüllten Flasche: E. DIVERS (*Monit. scient.* [4] **1**, 148; *J. B.* **1887**, 425).

g) *Analytisches.* — Unterscheidung von PCl_3 und $POCl_3$, s. bei $POCl_3$. — Jodometrische Bestimmung: E. RUPP u. A. FINCK (*Ber.* **35**, 3691; *C.-B.* **1902** II, 1432).

	Berechnet von KÖCHLIN u. HEUMANN	H. DAVY	BERZELIUS	DUMAS	KÖCHLIN u. HEUMANN
P		23	23.058		
3Cl	77.37	77	76.942	74.43	77.45
PCl_3		100	100.000		

B. PCl_5. Phosphorpentachlorid.

a) *Bildung.* — 1. Aus P und Cl. (S. Allgemeines, S. 304.) — 2. Aus PH_3: PH_3 entzündet sich bei gewöhnlicher Temp. in Chlor mit glänzend grünweißem Lichte und verwandelt sich mit 4 Vol. Cl in HCl und PCl_5. H. DAVY. THOMSON (*Schw.* **18**, (1816) 357). — Bei der Einw. von PH_3 auf $SbCl_5$ nach: $PH_3 + 4SbCl_5 = 4SbCl_3 + PCl_5 + 3HCl$. R. MAHN (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **5**, 158; *Z. Chem.* **1869**, 729; *J. B.* **1869**, 235). S. auch H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 159, 165 und 307). — 3. Aus PCl_3: PCl_3 zersetzt sich beim Aufbewahren langsam in P und PCl_5. CASSELMANN (*Ann.* **83**, (1852) 247). — Bei Einw. von Cl, durch sechsstündiges Erhitzen mit S_2Cl_2 oder mit $SOCl_2$ auf 160° nach: $3PCl_3 + S_2Cl_2 = PCl_5 + 2PSCl_3$, bzw. $3PCl_3 + SOCl_2 = PCl_5 + POCl_3 + PSCl_3$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). — Bei der Einw. von P_4O_6. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — 4. Beim Erhitzen von PFl_3Cl_2 auf 200° bis 250° oder unter Einw. des Induktionsfunkens nach: $5PFl_3Cl_2 = 3PFl_5 + 2PCl_5$. POULENC (*Compt. rend.* **113**, 75; *Ber.* **24**, Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 548; *C.-B.* **1892** I, 146). — 5. Bei Einw. von Cl auf PBr_5. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 337; *Schw.* **48**, (1826) 61; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 165). — 6. Neben $POCl_3$ bei Einw. von Chlor auf trockenes P_4O. MICHAELIS u. PIETSCH (*Ann.* **310**, 60; *C.-B.* **1900** I, 164). — 7. Bei Einw. von Cl auf P_2O bei Ggw. von CCl_4. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 961). — 8. Erhitzt man $FePO_4$ in einem Schiffchen auf eine Temp., die noch unterhalb der Zersetzungstemperatur von CCl_4 liegt, und läßt man dann die Dämpfe des letzteren darüber hinwegstreichen, so bilden sich violettgefärbte Dämpfe von $FeCl_3$, welche von einer Schicht auf 200° erhitzten KCl zurückgehalten werden, während PCl_5 sich in den darauffolgenden kälteren Teilen der Röhre absetzt oder auch mit den Dämpfen des überschüssigen CCl_4 weiter geführt wird. H. QUANTIN (*Compt. rend.* **104**, 223; *J. B.* **1887**, 381). Ebenso verhält sich $Ca_3(PO_4)_2$. H. QUANTIN (*Compt. rend.* **106**, 1074; *J. B.* 1888, 534).

b) *Darstellung.* — Man leitet trockenes Chlorgas über P, bis das anfangs entstandene PCl_3 völlig in festes, trockenes PCl_5 verwandelt ist, was man gegen Ende der Operation durch Zerkleinern und Umrühren befördert. Oder man sättigt PCl_3 mit Chlorgas und entfernt in beiden Fällen überschüssiges Cl durch trockenes CO_2. — Hat sich, bevor der P vollständig verschwunden ist, bereits viel PCl_5 gebildet, so wirken beide, P und PCl_5, unter heftiger Temperaturerhöhung aufeinander, welche sich bis zum explosionsartigen Aufkochen des PCl_3 steigern kann, weshalb man zweckmäßig das PCl_3 besonders darstellt. — Auch kann man in eine Lsg. von P in PCl_3 oder in trockenen CS_2 Chlor einleiten; nach beendigter Rk. bleibt hierbei nur sehr wenig PCl_5 im CS_2 gelöst. — Mit Hilfe von CS_2 dargestelltes PCl_5 enthält oft P, namentlich wenn zu stark gekühlt wurde; es ist dann fahl und wachsartig, nicht glänzend kristallinisch. H. MÜLLER (*Z. Chem.* **1862**, 295: *Dingl.* **164**, 385; *C.-B.* **1862**, 464; *J. B.* **1862**, 52).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes, glänzendes, kristallinisches Pulver, raucht an der Luft. H. DAVY. — Kristallisiert beim Erkalten aus der Schmelze in durchsichtigen Säulen. Aus einem Gemenge von $SOCl_2$ und $POCl_3$ kristallisiert PCl_5 in durchsichtigen, quadratischen Tafeln. KREMERS; MICHAELIS (*Z. Chem.* [2] **6**, 465). Durch Sättigen einer Lsg. von P in CS_2 mit Cl und Abkühlen werden deutliche weiße Kristalle erhalten. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 242; *Compt. rend.* **31**, (1850) 172; *Instit.* **1850**, 249; *Ann.* **78**, (1851) 76; *J. prakt. Chem.* **51**, (1850) 159; *Pharm. C.-B.* **1850**, 664; *J. B.* **1850**, 271). — Tetragonal. a : c = 1 : 0.5672. NORDENSKIÖLD (*Bihang K. Vet. Akad. Förh. Stockh.* **2**, (1874) Nr. 2). — Die gemessenen Kristalle waren aus dem Schmelzflusse erhalten und zeigten gewöhnlich vorherrschend das Prisma m{110} und als Endflächen o{111}, untergeordnet s{201}. Seltener ist eine würfelartige Kombination von m und c{001}. o : m = (111) : (110) = *51° 17′ (angenähert). NORDENSKIÖLD. GROTH (*Chem. Kryst.* I, (1906) 231). — Rötet trockenes Lackmuspapier. H. DAVY. — Sdp. 160° bis 165°. A. NAUMANN (*Ann. Suppl.* **5**, 349; *J. B.* **1867**, 84). — *Bildungswärme:* P + Cl_5 = PCl_5 ... + 107800 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879), 442; *J. B.* **1878**, 107). P,Cl_5 : 104990 cal., PCl_3,Cl_2 : 29690 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **16**, 37; *J. B.* **1883**, 156). — *Lösungs- und Zersetzungswärme*: Das kalorische Äquivalent bei der Zers. von PCl_5 in W. ist 102368, ADRIA, 109504, ANDREWS, 100373. FAVRE (*J. Pharm.* [3] **24**, 241, 311 u. 412; *J. B.* **1853**, 25). — 1 Äqu. PCl_5 entwickelt mit W. 118900 cal., mit KOH-Lsg. (2 : 100) 220100 cal.; es bildet 5HCl und entwickelt 23800.5 cal.; es bildet bei der Umwandlung in $POCl_3$ 2HCl (gelöst) und entwickelt 22100.2 cal. BERTHELOT u. LONGUININE (*Compt. rend.* **75**, 100; *C.-B.* **1872**, 515; *J. B.* **1872**, 70). — PCl_5 : Aq.: 123404 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **16**, 37; *J. B.* **1883**, 156). — *Verbindungswärme* bezogen auf äquivalente Gasmengen (H = 1 g): 100373 Wärmeeinheiten. H. W. SCHRÖDER VAN DER KOLK (*Pogg.* **131**, (1867) 277 und 408; *Z. Chem.* **1868**, 188; *J. B.* **1867**, 76).

Gefrierpunktserniedrigung des C_6H_6 durch PCl_5 nach PICKERING (*Ber.* **24**, 1469; *C.-B.* **1891** II, 7):

Mol. PCl_5	0.05	0.2	0.4
C_6H_6	100	100	100
Mol.-Depr.	0.092	0.8840	0.7705
Rel. Wert	161.3	130.5	103.8

Bei 100 mm wächst das absolute Wärmeleitvermögen von PCl_5 von 148° bis 291° von 0.000165 auf 0.000234, geht aber dazwischen durch zwei Maxima (bei etwa 230° und 270° 0.00032 bis 0.00033) und ein relatives Minimum (bei etwa 248° 0.000276). C. FELICIANI (*Atti dei Linc.* [5] **14** I, 371; *C.-B.* **1905** I, 1490).

Die *Dampfdichte* beträgt bei 185° 4.85. MITSCHERLICH.

Bei	182°	190°	200°	230°	250°	274°	288°	289°	300°	327°	336°
DD.	5.078	4.987	4.851	4.302	3.991	3.840	3.67	3.69	3.654	3.656	3.656,

ist also bei letzterer Temp. diejenige eines Gemenges von gleichen Vol. PCl_3 und Chlor (ber. 3.61). CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 369; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 368; *Pharm. C.-B.* **1847**, 618; *J. B.* **1847/1848**, 363). — Zwischen 170° und 172° sind die erhaltenen Zahlen noch weit entfernt von denen der normalen DD. CAHOURS (*Ann.* **141**, (1867) 42). — Die Prozentteile der Zers. (P) und der Zuwachs an Prozentteilen der Zers. für 10° Temperaturerhöhung (Z) beträgt nach A. NAUMANN (*Ann. Suppl.* **5**, 348; *J. B.* **1867**, 84):

bei	182°		190°		200°		230°		250°		274°		288°		289°		300°
P	41.7		44.3		48.5		67.4		80		87.5		96.2		97.3		97.3
Z		3.25		4.2		6.3		6.3		3.1		6.2		0.9		0.9	

Das bei 160° bis 180° im Dampfe von PCl_3 diffundierte PCl_5 besitzt nahezu die normale DD.

bei	161°	165.5°	166°	166°	170°	174°	175°	176°	176°	176.5°	177°	190°
DD.	7.42	7.31	7.07	6.785	7.14	6.66	7.69	7.06	6.975	6.975	6.80	6.25

Berechnet 7.2. Wurtz (*Ber.* **2**, (1869) 162; **3**, (1870) 573; *J. B.* **1869**, 77; *Compt. rend.* **76**, 601; *J. B.* **1873**, 18; *Compt. rend.* **93**, 731; *J. B.* **1881**, 1135). — DD. 6.14 bei 144.7°. L. Troost u. P. Hautefeuille (*Compt. rend.* **83**, 220 u. 975; *J. B.* **1876**, 29).

Es zerfällt beim Erhitzen teilweise, bei höherer Temp. allmählich vollständig in gleiche Vol. PCl_3 und Cl, weshalb der Dampf die Farbe des freien Cl zeigt und um so dunkler ist, je stärker man erhitzt. H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **62**, 1157; *Instit.* **1866**, 169; *Arch. phys. nat.* **26**, 243; *Ann.* **140**, 160; *J. prakt. Chem.* **99**, 7; *Z. Chem.* **1866**, 407; *C.-B.* **1866**, 586; *Phil. Mag.* [4] **32**, 387; *J. B.* **1866**, 40); auch diffundiert in Berührung mit CO_2 bei 300° aus dem Dampfe freies Cl, während PCl_3 zurückbleibt. Wanklyn u. Robinson (*Proc. Roy. Soc.* **12**, 507; *Phil. Mag.* [4] **26**, 545; *Compt. rend.* **56**, 547; *Z. Chem.* **1863**, 177; *J. prakt. Chem.* **88**, 490; *Bull. soc. chim.* **5**, 249; *C.-B.* **1863**, 536; *Z. anal. Chem.* **2**, 185; *Ann.* **127**, 110; *J. B.* **1863**, 38). Die normale DD. des PCl_5 ist diejenige einer nicht dissoziierten Atomverbindung. Ad. Wurtz (*Compt. rend.* **76**, 601; *J. B.* **1873**, 18). Siehe auch noch: H. Wichelhaus (*Ann. Suppl.* **6**, 257; *C.-B.* **1868**, 1012; *J. B.* **1868**, 148); A. Naumann (*Ber.* **2**, 345; *J. B.* **1869**, 15); A. Horstmann (*Ber.* **2**, 299; *J. B.* **1869**, 77); H. Debray (*Compt. rend.* **77**, 123; *J. B.* **1873**, 111); J. W. Gibbs (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **18**, 277 u. 371; *Chem. N.* **40**, 222, 233 u. 282; *J. B.* **1879**, 55); R. Wegscheider (*Ber. Wien. Akad.* **108** II, *Februar*; *C.-B.* **1899** I, 1148). — Mol.-Gew. gefunden in sd. SCl_4: 215 bis 223, berechnet für PCl_5: 208.5. G. Oddo u. E. Serra (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 343; *C.-B.* **1899** II, 1092).

Verdampft schon weit unter 100° und läßt sich durch verstärkten äußeren Druck schmelzen. — Sublimiert bei 140° bis 160°. Casselmann. Löst sich in tropfbar fl. HCl zu einer farblosen Flüssigkeit. Gore.

Nichtleiter der Elektrizität, H. Davy, selbst, wenn es bis zum Sieden erhitzt wird. H. Buff (*Ann.* **110**, 257; *C.-B.* **1859**, 686; *J. B.* **1859**, 35).

d) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Elemente.* — Mit H durch ein glühendes Rohr geleitet, wird der Dampf von PCl_5 unter B. von PCl_3, HCl, freiem P (welcher teilweise in die rote Modifikation übergeht) und anscheinend von PH_3 zersetzt. Baudrimont. — Entflammt an der Kerze. H. Davy. Der Dampf, mit O durch ein glühendes Rohr geleitet, bildet P_2O_5 und Chlor, H. Davy, auch $POCl_3$. Baudrimont. — Schon bei 300° tritt an der Luft Oxydation ein. Wanklin u. Robinson. — Ein Gemenge von 3 Teilen PCl_5 mit einem Teil S schmilzt beim Erhitzen zu einer gelben Fl., aus welcher sich beim Erkalten farblose Kristalle abscheiden. Von diesen abgegossen und destilliert läßt die Fl. PS_2Cl_5 übergehen, während, besonders bei Anwendung von mehr als einem Teil S, ein dunkelbrauner, zäher Rückstand bleibt, welcher S und Cl enthält. Die Kristalle enthalten auf 1 At. P 5 At. Cl und in 100 T. 4.1 bis 5.2, zuweilen bis zu 16.6% S. Gladstone. Diese Kristalle zersetzen sich mit W. unter B. von $PSCl_3$. (S. dieses.) Baudrimont. — S wirkt nach: $S_2 + PCl_5 = S_2Cl_2 + PCl_3$. H. Goldschmidt (*C.-B.* **1881**, 489; *J. B.* **1881**, 188). — PCl_5, gelöst in $POCl_3$, löst S bei Ggw. von $AlCl_3$ schon bei 100° zu Schwefelmonochlorid. O. Ruff (*Ber.* **34**, 1749; *C.-B.* **1901** II, 262). — Mit 2 At. Se schmilzt PCl_5 beim Erwärmen zu einem rotbraunen Gemenge von PCl_3 und Se_2Cl_2 zusammen; bei Anwendung von 1 At. Se bleibt ein Teil des PCl_5 unzersetzt. $PCl_5 + 2Se = PCl_3 + Se_2Cl_2$. Auch durch Schmelzen von 3 Mol. PCl_3 mit 1 Mol. P_2Se_5 (s. S. 290) werden dieselben Prodd. erhalten. Baudrimont. — Wird durch Fl sofort zersetzt; die ganze Masse wird glühend und es entweicht ein Gasgemenge, welches

Cl und PFl_5 enthält. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900) S. 134). — J reduziert PCl_5 zu PCl_3 unter B. von JCl_3, welches sich mit einem anderen Teil des PCl_5 vereinigt. $3PCl_5 + 2J = 2(PCl_5,JCl) + PCl_3$. BAUDRIMONT. — P reduziert das PCl_5 bei mäßigem Erwärmen zu PCl_3. GLADSTONE.

PCl_5 verwandelt viele Metalle in Chloride, die sich oft mit überschüssigem PCl_5 vereinigen. Dabei geht es in PCl_3 über; bei höherer Temperatur wird P abgeschieden oder Metallphosphid gebildet. BAUDRIMONT. — K im Dampf von PCl_5 erhitzt, verbrennt unter lebhafter Feuererscheinung. H. DAVY. — Kaltes Na bedeckt sich in Berührung mit PCl_5 mit einer Rinde von NaCl: auf geschmolzenes Na geworfen bewirkt PCl_5 Entflammung und heftige Detonation; bei Überschuß an PCl_5 wird PCl_3, bei überschüssigem Na Natriumphosphid erzeugt, so daß sich beim Einwerfen der Masse in W. selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff entwickelt. BAUDRIMONT. — Al wirkt beim Erhitzen heftig, wobei die Masse erglüht, das Metall zum Schmelzen gebracht und zunächst $AlCl_3$ und PCl_3 gebildet werden; das hierdurch erhitzte Metall reduziert dann das PCl_3 zu P. Leitet man den Dampf über glühendes Al, so destillieren unter lebhaftem Aufglühen, und vielleicht unter B. von Aluminiumphosphid, P und PCl_3 über; das gebildete $AlCl_3$ vereinigt sich mit dem überschüssigen PCl_5. BAUDRIMONT. Al wirkt nach: $2Al + 3PCl_5 = 2AlCl_3 + 3PCl_3$. H. GOLDSCHMIDT; s. auch MATIGNON (*Compt. rend.* **130**, 1390; *C.-B.* **1900** II, 19). — Gepulvertes As erzeugt bei schwachem Erwärmen PCl_3 und $AsCl_3$, BAUDRIMONT, nach: $As_4 + 6PCl_5 = 4AsCl_3 + 6PCl_3$. H. GOLDSCHMIDT. — Noch schneller wirkt gepulvertes Sb; bei der heftigen Rk. verdampfen PCl_3, $SbCl_3$ und das überschüssige PCl_5, letzteres vielleicht in Verb. mit $SbCl_3$. Nahe bei Rotglut erzeugt Sb auch P, aber kein Antimonphosphid. BAUDRIMONT. — Zn wird bei mäßigem Erwärmen unter B. von PCl_3 und $ZnCl_2$ heftig angegriffen. Durch Überleiten von verdampftem PCl_5 über glühendes Zn oder durch Erhitzen von PCl_5 mit Zinkpulver werden auch P und Zinkphosphid gebildet (diese Prodd. erhielt CASSELMANN schon bei 100°); bei dunkler Rotglut entsteht eine Verb. von $ZnCl_2$ mit dem überschüssigen PCl_5. BAUDRIMONT. — Die Rk. verläuft nach: $Zn + PCl_5 = ZnCl_2 + PCl_3$. H. GOLDSCHMIDT. — Über Cd läßt sich PCl_5 abdestillieren; erst bei Wiederholung wird etwas $CdCl_2$ gebildet. — Sn reduziert ruhig zu PCl_3; das gebildete $SnCl_2$ vereinigt sich mit dem überschüssigen PCl_5; P oder Metallphosphid werden auch bei Überschuß von Sn nicht erhalten. BAUDRIMONT. Die Rk. verläuft nach: $Sn + 2PCl_5 = SnCl_4 + 2PCl_3$. H. GOLDSCHMIDT. — Fe wird schon bei gewöhnlicher Temp. angegriffen; Eisenfeile bildet $FeCl_2$, $FeCl_3$ und PCl_3, dann eine Verb. von $FeCl_3$ und PCl_5. BAUDRIMONT. Die Rk. verläuft nach: $Fe + PCl_5 = FeCl_2 + PCl_3$. Bei Überschuß von PCl_5 entsteht auch $FeCl_3$. H. GOLDSCHMIDT. — Beim Erhitzen von Pd mit PCl_5 im geschlossenen Rohre auf 250° bilden sich Phosphorpalladiumverbindungen. E. FINK (*Compt. rend.* **115**, 176; *Ber.* **25**, Ref. 716; *C.-B.* **1892** II, 395). — Au bildet $AuCl_3$ und PCl_3. — Platinschwamm wird leicht in $PtCl_4$ verwandelt, auch entsteht eine schmelzbare und sublimierbare Verb. von $PtCl_4$ und PCl_5. BAUDRIMONT. Beim Erhitzen von 1 At. Pt mit 1 Mol. PCl_5 bildet sich die Verb. $PtCl_2,PCl_3$. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **70**, 1287; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 97; *C.-B.* **1870**, 438; *J. B.* **1870**, 384); H. GOLDSCHMIDT; A. ROSENHEIM u. W. LÖWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 394; *C.-B.* **1904** I, 156); A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, 34; *C.-B.* **1905** I, 503). — PCl_5 zersetzt sich unter der Einw. eines durch Elektrizität glühend gemachten Platindrahtes allmählich unter Entw. von Cl unter B. eines leicht schmelzbaren Platinphosphides. W. R. HODGKINSON u. F. K. S. LOWNDES (*Chem. N.* **58**, 187 u. 223; *J. B.* **1888**, 660). — Ag wirkt nach: $2Ag + PCl_5 = 2AgCl + PCl_3$. H. GOLDSCHMIDT. — Cu reagiert nach: $2Cu + PCl_5 = 2CuCl + PCl_3$. Bei Überschuß von Cu entsteht auch ein Phosphid nach: $9Cu + 2PCl_3 = 6CuCl + Cu_3P_2$; bei Überschuß von PCl_5 bildet sich auch $CuCl_2$. H. GOLDSCHMIDT. — Hg wirkt stets, ob wenig oder viel Metall anwesend ist, nach: $Hg + PCl_5 = HgCl_2 + PCl_3$. H. GOLDSCHMIDT.

β) *Gegen H_2O, Säuren, Säureanhydride und -chloride.* — Bildet mit W. unter heftiger Erhitzung H_3PO_4 und HCl nach: $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$. H. DAVY. Langsam zutretender Wasserdampf erzeugt zunächst $POCl_3$ nach: $PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$. AD. WURTZ. So wirken auch wasserhaltige anorganische Säuren, sofern sie keine weitere Zers. veranlassen, wie H_3BO_3, GERHARDT, und H_3SbO_4, welche als Sb_2O_5 zurückbleibt. H. SCHIFF. — Bei der Einw. von 1 bis 5 Mol. W. auf 2 Mol. PCl_5 können folgende 5 Körper gebildet werden: I. $Cl_4P{-}O{-}PCl_4$, II. $Cl_3P\langle{}^{O}_{O}\rangle PCl_3$, III. $Cl_2P\equiv(O)_3\equiv PCl_2$, IV. $(PO_2Cl)_2$ und V. P_2O_5. Beobachtet wurde aber nur die B. von

II., III. und V. Die Ausbeute an $POCl_3$ (II) ist am größten bei der Einw. von 2 Mol. W. auf 2 Mol. PCl_5; bei der Rk. zwischen 3 Mol. W. und 2 Mol. PCl_5 entstehen neben $POCl_3$ geringe Mengen von $P_2O_3Cl_4$ (III) und P_2O_5, dessen Menge bei der Einw. von 4 resp. 5 Mol. W. auf 2 Mol. PCl_5 zunimmt. In guter Ausbeute erhält man das $P_2O_3Cl_4$ bei der Einw. von 3 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. P_2O_5. G. Oddo (*Gazz. chim. ital.* **29**, 330; *C.-B.* **1899** II, 1091). — N_2O_4 bildet NOCl, Cl und $POCl_3$. K. Müller. — HNO_2 sowohl wie HNO_3 bilden nach Persoz u. Bloch (*Compt. rend.* **28**, 86; *Pharm. C.-B.* **1849**, 217; *J. B.* **1849**, 244) H_3PO_4, Cl, N und sauerstoffhaltige Verbb.; nach Schiff entweicht beim Zutropfen von konz. HNO_3 unter heftiger Einw. HCl; es werden $POCl_3$ und eine in der Kälte verdichtbare, blutrote Fl. erhalten. — PCl_5 zerfließt in trockenem SO_2 unter Erwärmung zu einem Gemenge von $POCl_3$ und $SOCl_2$ nach: $PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$. H. Schiff (*Ann.* **102**, 111; *J. B.* **1857**, 105). — Persoz u. Bloch (*Compt. rend.* **28**, 86; *Pharm. C.-B.* **1849**, 217; *J. B.* **1849**, 244), sowie Kremers (*Ann.* **70**, 297; *Pharm. C.-B.* **1849**, 693; *J. B.* **1849**, 245) beschrieben dies Gemenge als *schwefligsaures Phosphorchlorid*, *chlorphosphate biacisulfurique*. — Auf völlig wasserfreies SO_3 wirkt PCl_5 nur langsam oder beim Erwärmen nach: $PCl_5 + 2SO_3 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3$; Zusatz von mehr PCl_5 zersetzt das $S_2O_5Cl_2$ weiter unter Entweichen von Cl und SO_2 nach: $S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = POCl_3 + 4Cl + 2SO_2$. Dabei wird kein $SOCl_2$ erhalten. Michaelis. K. Heumann u. P. Köchlin (*Ber.* **16**, 479; *J. B.* **1883**, 296). Gegen Williamson u. H. Schiff. — Reagiert mit konz. H_2SO_4 nach: $3H_2SO_4 + PCl_5 = 3HSO_3Cl + HPO_3 + 2HCl$. Williams; Michaelis. Bei Einw. gleicher Mol. konz. H_2SO_4 und $POCl_3$ enthält das Destillat auch durch weitere Einw. von PCl_5 auf HSO_3Cl gebildetes Pyroschwefelsäurechlorid nach: $2HSO_3Cl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + 2HCl + POCl_3$. Michaelis. Williamson glaubte nach: a) $PCl_5 + H_2SO_4 = HSO_3Cl + POCl_3 + HCl$ und b) $2PCl_5 + H_2SO_4 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$ Sulfurylchlorid und $POCl_3$ erhalten zu haben, aber nach Michaelis entsteht kein SO_2Cl_2, nach Baumstark, welcher PCl_5 auf überschüssige, rauchende H_2SO_4 wirken ließ und die Gleichung: $4H_2SO_4 + PCl_5 = 4HSO_3Cl + HCl + H_3PO_4$ vermutet, kein $POCl_3$. Letzteres wird nach Williams durch die überschüssige konz. H_2SO_4 gleichfalls in HSO_3Cl verwandelt ($2H_2SO_4 + POCl_3 = 2HSO_3Cl + HPO_3 + HCl$), so daß im ganzen nach obiger Gleichung 3 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. PCl_5 wirken. — PCl_5 wirkt auf $SO_2(NO_2)(OH)$ nach: $SO_2(NO_2)(OH) + PCl_5 = HSO_3Cl + NOCl + POCl_3$. A. Michaelis u. O. Schumann (*Ber.* **7**, 1075; *J. B.* **1874**, 201). — Zersetzt sich mit SO_2Cl_2 allmählich in $SOCl_2$, $POCl_3$ und Chlor. Michaelis. — Zerfällt mit $S_2O_5Cl_2$ in SO_2, Cl und $POCl_3$. Armstrong (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 244; *Ber.* **2**, (1869) 712; **3**, (1870) 730; *Proc. Roy. Soc.* **18**, (1870) 502; *J. B.* **1870**, 397); Michaelis (*Jenaische Z.* **6**, 235, 240 und 292; *Z. Chem.* [2] **7**, 149 und 152; *J. B.* **1870**, 280). Die Einw. von PCl_5 auf $S_2O_5Cl_2$ verläuft nach: $S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = 2SO_2 + 2Cl_2 + POCl_3$ und $PCl_5 + SO_2 = POCl_3 + SOCl_2$. A. Geuther (*Ber.* **5**, 925; *J. B.* **1872**, 179). — Bildet mit HSO_3Cl (2 Mol.) $S_2O_5Cl_2$, HCl und $POCl_3$ nach: $2HSO_3Cl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + 2HCl + POCl_3$, mit gleichen Mol. HSO_3Cl dagegen SO_2, HCl und $POCl_3$. Michaelis. — Ein Gemisch von PCl_5 und SeO_2 erwärmt sich, wird fl., beim Erhitzen plötzlich wieder fest und liefert beim Destillieren $POCl_3$, hierauf ein Sublimat von $SeCl_4$ und einen Rückstand von P_2O_5. Dabei entstehen zuerst, während die Masse fl. wird, $SeOCl_2$ und $POCl_3$ ($3SeO_2 + 3PCl_5 = 3SeOCl_2 + 3POCl_3$), welche sich dann in $SeCl_4$ und P_2O_5 umsetzen. ($3SeOCl_2 + 2POCl_3 = 3SeCl_4 + P_2O_5$.) Michaelis (*Z. Chem.* [2] **6**, 467; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 93; *C.-B.* **1870**, 663; *J. B.* **1870**, 247). — Zersetzt sich mit völlig wasserfreier HFl bei —29° bis —18° heftig unter B. eines weißen Pulvers. Gore (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 368; *Proc. Roy. Soc.* **17**, 256; *Chem. N.* **19**, 74; *Ann.* **151**, 128; *Ber.* **2**, 62; *Dingl.* **193**, 259; *J. B.* **1869**, 225). — Erweicht in fl. HCl und bildet eine farblose Lsg. Gore (*Phil. Mag.* [4] **29**, 541; *Proc. Roy. Soc.* **14**, 204; *Chem. N.* **11**, 266; *C.-B.* **1865**,

944; *J. prakt. Chem.* **97**, (1866) 188; *J. B.* **1865**, 149). — Cl_2O_3 liefert beim Überleiten über PCl_5, und zwar oft unter heftiger Explosion, Cl_2O. W. SPRING (*Ber.* **7**, 1584; *J. B.* **1874**, 210). — HJO_3 zersetzt PCl_5 bei gewöhnlicher Temp., WEBER, HJ bildet PCl_3, HCl und Jod, WURTZ, HBr greift auch in der Hitze nicht an. GLADSTONE. — PCl_5 setzt sich mit P_4O_6 unter B. von $POCl_3$ und PCl_3 in ziemlich heftiger Rk. um. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, 1019; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — P_2O_5 reagiert unter B. von $POCl_3$. M. BAKUNIN (*Gazz. chim. ital.* **30** II, 340; *C.-B.* **1900** II, 1277). — In der Kälte wirken CaO enthaltende HPO_3, syrupdicke H_3PO_4 und P_2O_5 nicht; erstere wirkt auch beim Erwärmen nicht, H_3PO_4 nur schwierig, P_2O_5 dagegen leicht und absorbiert auch dampfförmigen PCl_5 unter B. von $POCl_3$, nicht, wie PERSOZ u. BLOCH (*Compt. rend.* **28**, 86; *Pharm. C.-B.* **1849**, 217; *J. B.* **1849**, 244) angaben, unter B. einer davon verschiedenen Verb.: $P_2O_5,2PCl_5$. H. SCHIFF. So vermutete und fand schon GERHARDT (*Compt. chim.* **1850**, 91; *J. B.* **1849**, 245). S. auch GERHARDT u. CHIOZZA (*Compt. rend.* **36**, 1050; *Instit.* **1853**, 253; *Ann.* **87**, 290; *J. prakt. Chem.* **59**, 449; *Pharm. C.-B.* **1853**, 483; *J. B.* **1853**, 392). — Wirkt auf H_3PO_4 bei gewöhnlicher Temp. nach: $H_3PO_4 + 3PCl_5 = 4POCl_3 + 3HCl$; ist H_3PO_4 im Überschuß vorhanden, so erfolgt beim Erwärmen im Wasserbade B. von HPO_3. — Beim Erwärmen mit HPO_3 verläuft die Rk. nach: $HPO_3 + 2PCl_5 = 3POCl_3 + HCl$. — Beim Erwärmen mit $H_4P_2O_7$ vollziehen sich die Rkk.: $H_4P_2O_7 + 5PCl_5 = 7POCl_3 + 4HCl$, bzw. $H_4P_2O_7 + PCl_5 = 2HPO_3 + POCl_3 + 2HCl$. — Wirkt auf H_3PO_3 nach: $H_3PO_3 + 3PCl_5 = PCl_3 + 3POCl_3 + 3HCl$, auf H_3PO_2 nach: $H_3PO_2 + 3PCl_5 = 2POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl$. A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] 8, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* 7, 380; *J. B.* **1873**, 226). — $P_2O_3Cl_4$ wirkt nach: $P_2O_3Cl_4 + PCl_5 = 3POCl_3$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* 7, 103; *J. B.* **1881**, 251). — B_2O_3, drei bis vier Tage lang mit 2 T. PCl_5 auf 140° erhitzt, bildet anscheinend BOCl, welches bei starkem Erhitzen BCl_3 ausscheidet. GUSTAVSON (*Z. Chem.* **1870**, 521; *C.-B.* **1870**, 822; *Ber.* **3**, 426; *J. B.* **1870**, 285). — TiO_2 bildet eine flüchtige Chlorverbindung, WEBER; es entsteht $PCl_5,TiCl_4$. Vgl. Bd. III, 1, S. 72. TUTTSCHEW (*Ann.* **141**, 111; *Bull. soc. chim.* [2] 8, 320; *J. B.* **1867**, 205). — SiO_2 und (schwieriger) Quarz bilden $SiCl_4$. WEBER. — WO_3 und PCl_5 bilden eine Verb. WO_3,PCl_5, PERSOZ u. BLOCH (*Compt. rend.* **28**, 389; *J. B.* **1849**, 245); sie bilden in der Wärme ein sublimierbares Oxychlorid, GERHARDT, SCHIFF, es entsteht nur WCl_6 und $POCl_3$, TECLU (*Ann.* **187**, 255; *J. B.* **1877**, 294), daneben bilden sich aber auch Wolframoxychloride. H. SCHIFF u. A. PIUTTI (*Gazz. chim. ital.* **9**, (1878) 277; *Ann.* **197**, 185; *J. B.* **1879**, 291). — MoO_3 wirkt schon in der Kälte unter B. weißer Nadeln des Acichlorides und eines roten Sublimates von $MoCl_3$, SCHIFF, es bildet sich eine Verb. $MoCl_5,POCl_3$. PIUTTI (*Gazz. chim. ital.* **9**, (1878) 538; *Ber.* **12**, 1326; *J. B.* **1879**, 288). Bei der Dest. von MoO_3 und PCl_5 im Chlorstrome geht zuerst $POCl_3$ über, und später sublimieren grünlichschwarz gefärbte Kristalle von $MoCl_5,PCl_5$. Auf diese Weise wird $MoCl_6$ unter keinen Bedingungen erhalten. E. F. SMITH u. G. W. SARGENT (*Z. anorg. Chem.* **6**, 384; *C.-B.* **1894** II, 231). S. auch H. SCHIFF (*Z. anorg. Chem.* **7**, 91; *C.-B.* **1894** II, 549). — As_2O_3 erhitzt sich, zerfließt und bildet $AsCl_3$, auch bei Überschuß an As_2O_3 kein Oxychlorid; As_2O_5 entwickelt Cl nach: $As_2O_5 + 5PCl_5 = 2AsCl_3 + 2Cl_2 + 5POCl_3$. HURTZIG u. GEUTHER (*Ann.* **111**, 159; *C.-B.* **1859**, 855; *J. prakt. Chem.* **78**, 180; *Ann. Chim. Phys.* [3] **57**, 359; *J. B.* **1859**, 185). As_2O_5 wirkt bei 200° nicht ein. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). — Sb_2O_5 wird beim Erwärmen mit PCl_5

nicht angegriffen. SCHIFF. — SnO_2 bildet schnell $SnCl_4$. WEBER. — CrO_2Cl_2 gibt violettes Chlorid und Chlor. SCHIFF. CrO_2Cl_2 gibt mit PCl_5 eine blauviolette Verb., vielleicht $CrCl_3,2PCl_5$. Vgl. Bd. III, 1, S. 460. A. W. CRONANDER (*Ber.* **6**, 1466; *J. B.* **1873**, 223).

γ) *Gegen Halogenide.* — Bei der Einw. von PCl_5 auf NH_4Cl entstehen neben $P_3N_3Cl_6$ noch andere Phosphornitrilchloride, vgl. den Abschnitt P, Cl und N. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 437; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000). — Bildet mit Se_2Cl_2 eine, bei gewöhnlicher Temp. gelb, in der Hitze rotgefärbte Verb., aber kein Phosphorselenchlorid. BAUDRIMONT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 5; *J. B.* **1864**, 138). — Reagiert beim Erhitzen mit $SeCl_4$ unter B. von $2PCl_5,SeCl_4$. BAUDRIMONT. $PSBr_3$ setzt sich mit PCl_5 nach: $5PSBr_3 + 3PCl_5 = 5PSCl_3 + 3PBr_5$ um. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 39; *J. B.* **1872**, 202). — BBr_3 wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht, beim Erhitzen im Rohre auf 150° unter B. von $PCl_5,2BBr_3$. TARIBLE (*Compt. rend.* **132**, 83; *C.-B.* **1901** I, 361). — Wolframhexachlorid reagiert mit PCl_5 unter Verlust von Cl und B. einer grünlichschwarz gefärbten, ungefähr der Zus. $WoCl_4,PCl_5$ entsprechenden Masse. A. W. CRONANDER (*Ber.* **6**, 1466; *J. B.* **1873**, 223). — MoO_2Cl_2 gibt mit PCl_5 die Verb. $MoCl_4,2PCl_5$ oder bei stärkerem Erhitzen $MoCl_4,PCl_5$. A. W. CRONANDER. — $AsFl_3$ wirkt unter B. von PFl_5 nach: $5AsFl_3 + 3PCl_5 = 5AsCl_3 + 3PFl_5$. THORPE (*Proc. Roy. Soc.* **25**, (1877) 122; *Ann.* **182**, 201; *J. B.* **1876**, 207). H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900) 178; *Compt. rend.* **101**, (1885) 1490; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 51; *J. B.* **1885**, 442). — $AsCl_3$ nimmt bei Ggw. von PCl_5 sicher Cl auf und geht zum Teil in $AsCl_5$ über. Die entstehenden Verbb. $PCl_5,AsCl_3$ und $PCl_5,AsCl_5$ sind sehr unbeständig. A. W. CRONANDER. — $SbCl_3$ und $SbCl_5$ bilden $SbCl_5,PCl_5$. R. WEBER (*Pogg.* **125**, 78; *Z. Chem.* **1865**, 439; *J. B.* **1865**, 229). A. W. CRONANDER. — Mit den Chloriden der Alkalimetalle vereinigt sich PCl_5 nicht. A. W. CRONANDER. — $FeCl_2$ bildet mit PCl_5 die, auch aus $FeCl_3$ entstehende Verb. $FeCl_3,2PCl_5$. A. W. CRONANDER. — Vereinigt sich mit $AuCl_3$ oder mit $AuCl,PCl_3$ zu $AuCl_3,PCl_5$. L. LINDET (*Compt. rend.* **98**, 1382; *Bull. soc. chim.* [2] **42**, 70; *J. prakt. Chem.* [2] **30**, 136; *J. B.* **1884**, 451).

δ) *Gegen NH_3, H_2S, PH_3, SbH_3 und SiH_4.* — Stark abgekühltes PCl_3 absorbiert langsam zugeleitetes NH_3 fast garnicht, bei weniger starkem Kühlen erfolgt die Absorption unter starker Erwärmung und es werden wechselnde Mengen von NH_3 aufgenommen, so daß die entstehende Masse, welche früher als *Phosphorchlorid-Ammoniak* bezeichnet wurde, zwischen 55.94 und 73.55% schwankende Mengen von Cl enthält. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 208; **28**, (1833) 529). Über die Natur der hierbei entstehenden Stoffe vgl. bes. S. 206, 216 u. ff. — Leitet man aber trockenes NH_3 zu in CCl_4 gelöstem PCl_5, so entsteht die Verb. $PCl_5,8NH_3$. BESSON (*Compt. rend.* **111**, (1890) 972; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 67; *C.-B.* **1891** I, 253). — Mit trockenem H_2S zerfällt PCl_5 in HCl und $PSCl_3$ nach: $PCl_5 + H_2S = 2HCl + PSCl_3$. Beim Durchleiten beider durch ein glühendes Rohr entstehen P_2S_5 und HCl. BAUDRIMONT. — Bildet mit weniger Phosphorwasserstoff HCl und PCl_3, mit mehr HCl und P nach: $3PCl_5 + PH_3 = 4PCl_3 + 3HCl$ und $3PCl_5 + 5PH_3 = 8P + 15HCl$. H. ROSE. R. MAHN (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **5**, 128; *Z. Chem.* **1869**, 729; *J. B.* **1869**, 235). — SbH_3 erzeugt PCl_3, $SbCl_3$ und HCl; SiH_4 wirkt wenig, ein Teil des PCl_5 wird zu PCl_3 reduziert. R. MAHN (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **5**, 162; *Z. Chem.* **1869**, 729; *J. B.* **1869**, 248 und 286).

ε) *Gegen Oxyde, Sulfide, Selenide und Arsenide.* — Der Dampf von PCl_5 zersetzt glühende Metalloxyde unter B. von $POCl_3$ und häufig unter Feuererscheinung. Auch hier vereinigt sich meist das gebildete Metallchlorid mit einem anderen Teile des PCl_5. — MgO leuchtet im Dampfe des PCl_5 mit schönem Lichte, Al_2O_3 erzeugt Aluminiumphosphorchlorid; Corund und Spinell werden schwieriger aufgeschlossen. WEBER. — Cr_2O_3 wird in violettes Chlorid verwandelt. SCHIFF. — Wird Urantrioxyd mit PCl_5 in geschlossenen Röhren stark erhitzt, so entsteht eine gelbgefärbte Masse von der Zus. Ur_2PCl_{10}. A. W. CRONANDER (*Ber.* **6**, 1466; *J. B.* **1873**, 222). — Die Oxyde des Mn und CdO werden zersetzt. — Fe_2O_3 bildet eine Verb. von $FeCl_3$ mit PCl_5, auch Titaneisen, Chromeisen und Franklinit werden zersetzt. WEBER.

Im Dampfe des PCl_5 zersetzen sich glühende Metallsulfide unter B. von $PSCl_3$, Metallchlorid, wenig S_2Cl_2 und zuweilen von Metallthiophosphiden — ferner Metallselenide und -arsenide. WEBER; BAUDRIMONT. — Poröses BaS verglimmt beim Vermischen und Erwärmen mit PCl_5; es gehen $PSCl_3$ und P_2S_5 über, $BaCl_2$ bleibt zurück. — Entsprechend verhalten sich K_2S und CaS. — Realgar und Grauspießglanzerz werden sehr leicht zersetzt. BAUDRIMONT. — Bildet mit Sb_2S_3 die Verb. $SbPS_4$. E. GLATZEL (*Ber.* **24**, (1891) 3886; *C.-B.* **1892** I, 147). — Wismutsulfid, Zinkblende, Bleiglanz, Schwefelkies werden sehr leicht und vollständig zersetzt. WEBER. — Auch beim Zusammenschmelzen von P_2S_5 und PCl_5 bildet sich $PSCl_3$ nach: $P_2S_5 + 3PCl_5 = 5PSCl_3$. WEBER. — PbS erglüht nicht, bildet $PbCl_2$ und rotes Bleisulfochlorid. Entsprechend verhält sich CdS. BAUDRIMONT. — Bleiselenid bildet $PbCl_2$ und eine rote Fl., welche mit Wasser Se und H_2Se bildet. WEBER. Über rotglühendes Bleiselenid geleitetes PCl_5 bildet $PbCl_2$, PCl_3 und $SeCl_4$, welches mit dem überschüssigen PCl_5 verbunden bleibt. Sb_2Se_3 bildet beim Erwärmen PCl_3, $SbCl_3$ und Se_2Cl_2. BAUDRIMONT. — Arsenkies, Speiskobalt, lichtes und dunkles Rotgiltigerz, Bournonit, Fahlerze werden leicht, Arseneisen und Kupfernickel schwierig zersetzt. WEBER.

ζ) *Gegen Salze.* — PCl_5 wirkt auf KCl, KBr, KJ, KCN und $K_4Fe(CN)_6$ nicht, zersetzt jedoch in der Wärme $KClO_3$ unter B. von $POCl_3$, bildet mit KCNS wenig S_2Cl_2 und $PSCl_3$ neben KCl, bei stärkerem Erhitzen außerdem S und PCl_3, SCHIFF, und zersetzt Schwerspat, $AgNO_3$ und Na_2HPO_4. WEBER. — Einw. auf Hyposulfite: W. SPRING (*Instit.* **1875**, 13; *J. B.* **1875**, 163). — Wasserhaltige Salze, wie Alaun und $Na_2HPO_4,12H_2O$, bilden H_3PO_4 und HCl, kein $POCl_3$. GERHARDT. — Beim Erhitzen mit calcinierter Soda entsteht etwas $COCl_2$. GUSTAVSON (*Ber.* **3**, (1870) 990). — $CaSO_3$, CARIUS, $Na_2S_2O_3$, KRAUT, bilden $SOCl_2$; $PbSO_4$ bildet $Pb_3(PO_4)_2$ und SO_2Cl_2, CARIUS (*Ann.* **106**, (1858) 307); $HgSO_4$ gibt nach PERSOZ u. BLOCH die Verb. $SO_3,2PCl_5$, nach GERHARDT $POCl_3$, SO_2Cl_2 und $HgCl_2$. Dagegen erhielt MICHAELIS beim Erhitzen von $PbSO_4$ mit 2 Mol. PCl_5 am Rückflußkühler SO_2, Cl und $POCl_3$, nur kleine Mengen $SOCl_2$ und $S_2O_5Cl_2$, vielleicht mit einer Spur SO_2Cl_2. — Erwärmt man bei 100° getrocknetes (aber dennoch nicht wasserfreies, PAPE (*Pogg.* **122**, (1864) 410; *J. B.* **1864**, 57)) PbS_2O_3 mit 2 Mol. PCl_5, so entweichen HCl und SO_2, es geht eine zwischen 60° und 116° nicht konstant siedende Fl. über, welche mit Wasser HCl, H_2SO_3 und H_3PO_4 (weder H_2SO_4, noch H_3PO_3) bildet und hierbei, reichlicher bei Zusatz von HNO_3, Schwefel abscheidet; im Rückstand bleibt $PbCl_2$. Hiernach scheint die Lsg. $SOCl_2$, $POCl_3$ und $PSCl_3$ zu enthalten. BUCHANAN (*Ber.* **3**, 485; *Z. Chem.* **1870**, 657; *C.-B.* **1870**, 423; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 191; *J. B.* **1870**, 234). Vielleicht nach: $PbS_2O_3 + 2PCl_5 = PbCl_2 + POCl_3 + PSCl_3 + SO_2Cl_2$, welche letztere beide Verbb. sich beim Destillieren in $POCl_3$ und (das bis jetzt unbekannte) S_2OCl_2 umsetzen können. BLOMSTRAND (*Ber.* **3**, 961; *J. B.* **1870**, 725). — Geschmolzenes AgFl bildet im Dampf von PCl_5 eine das Glas angreifende Verb., vielleicht PFl_5,

und AgCl. PFAUNDLER (*Ber. Wien. Akad.* **46**, 258; *Z. Chem.* **1862**, 698 u. 725; *C.-B.* **1862**, 849; *J. prakt. Chem.* **89**, (1863) 135; *J. B.* **1862**, 86). — KNO_3 wirkt schon in der Kälte heftig unter B. von NOCl und $POCl_3$. NAQUET.

Werden PCl_5 und $NaNH_2$ im Reagenzglase in kleinen Mengen gelinde erwärmt, so erfolgt unter intensiver Flammenerscheinung eine lebhafte Rk., welche weniger energisch verläuft, wenn man in einer Atmosphäre von N arbeitet. Dabei wird ein Sublimat erhalten, welches neben NH_4Cl und NaCl eine unl. Verb. des P enthält; diese konnte in reinem Zustand nicht isoliert werden, entspricht aber wahrscheinlich der Formel PO_2N oder OP(NH)(OH). W. PHILIPS WINTER (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1484; *C.-B.* **1905** I, 139).

η) *Gegen organische Verbindungen.* — Durch viele sauerstoffhaltige organische Verbb. wird PCl_5 in $POCl_3$ verwandelt, indem sich organische Chlorverbindungen bilden und meist auch HCl entwickelt wird. CAHOURS. — Organische Schwefelverbindungen bilden analog $PSCl_3$ und Chloride. GERHARDT. — Genaueres vgl. die Handbücher der organischen Chemie.

	H. DAVY	DULONG	BERZELIUS	CASSELMANN
P	13	15.4	15 31	15.43
5Cl	87	84.6	84.69	84.75
PCl_5	100	100.0	100.00	100.00

PHOSPHOR, CHLOR UND WASSERSTOFF.

Phosphoniumchlorid.

a) *Ältere Angaben.* — HCl und PH_3 reagieren auch im Sonnenlichte nicht merklich aufeinander; W. und selbst Borax absorbieren aus dem Gasgemisch den HCl. Aber aus dem mit schwer entzündlichem PH_3 bereiteten Gemisch entwickelt wss. NH_3, durch welches man es leitet, leicht entzündliches. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 151). — Dieser Umstand spricht dafür, daß die Gase ohne Verdichtung miteinander zu einer dem PH_4J (s. dieses) entsprechenden Verb. vereinigt waren. Doch läßt sich die HCl-Verbindung bei —12° nicht verdichten. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **68**, (1838) 431).

b) *Bildung.* — Beim Komprimieren gleicher Vol. PH_3 und HCl auf 20 Atm. bei 14° im CAILLETET'schen Apparat. Bei einem geringeren Drucke, als zur B. der Verb. nötig ist, kann die Vereinigung auch durch Kälte bewirkt werden; unter gewöhnlichem Drucke genügt eine Abkühlung auf —30° bis —35°, um die Kristallbildung wahrzunehmen. J. OGIER (*Compt. rend.* **89**, 705; *Bull. soc. chim.* [2] **32**, 483; *Ber.* **12**, 2379; *J. B.* **1879**, 225; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 5; *J. B.* **1880**, 43). S. auch E. BRINER (*Compt. rend.* **142**, 1214 u. 1416; *C.-B.* **1906** IIa, 196 u. 392). — Kühlt man die beiden Gase durch fl. SO_2, so vereinigen sie sich schon unter zwei Atmosphären Druck. LEMOINE (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 194). — Die Vereinigung erfolgt bei

	7°	13°	18°	21°	24°	28.5°	45°
unter Atm.	11.6	19.3	27.3	33.6	39.1	47.2	85.3

Die Temp. bei welcher sich die Kristalle unter gewöhnlichem Drucke bilden, liegt bei —30°. S. SKINNER (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 283; *Ber.* **20**, Ref. 761; *J. B.* **1887**, 424).

c) *Eigenschaften.* — Kleine sehr glänzende Kristalle, J. OGIER, weiße Kristalle. J. H. VAN'T HOFF (*Ber.* **18**, 2090; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 305; *J. B.* **1885**, 78). — F. 26°. S. SKINNER. — Im CAILLETET'schen Apparat tritt gegen 25° Schmelzung ein und zwischen 50° und 51° bei 80 bis 90 Atmosphären Druck verschwindet die Grenzfläche zwischen Fl. und Dampf, worauf bei Abkühlung die schwere Nebelbildung eintritt, welche den kritischen Zustand kennzeichnet. Es läßt sich natürlich schwer entscheiden, inwieweit das geschmolzene PH_4Cl als Verb. von PH_3 und HCl und der gasförmige Teil als deren Gemenge aufzufassen ist, doch ist soviel gewiß, daß bei dem PH_4Cl, bei dem die Verdampfung in chemischer Zers. ihren Grund hat, dennoch bei 50°

Identität zwischen Dampf und kondensiertem Körper eintritt. J. H. VAN'T HOFF. — Das Gemisch aus gleichen Vol. PH_3 und HCl verwandelt sich wie ein gesättigter Dampf bei konstanter Temp. und konstantem Drucke vollständig in die kristallinische Verb., und unter vermindertem Drucke gehen die Kristalle sogleich wieder in den Gaszustand über, so daß man für jede Temp. eine Maximaltension der Verb. bestimmen kann. Die Kurve, welche diese Tension als Funktion der Temp. darstellt, liegt anfänglich unterhalb der Tensionskurven für PH_3 und HCl, steigt aber von 10° ab sehr schnell und schneidet dann die beiden anderen Kurven. Bis zu der kritischen Temp. ist jedoch die Spannung über der Verb. bedeutend kleiner als die Summe der Spannungen der Bestandteile. — Vergleicht man die Vol. von je einem Mol.-Gew. PH_4Cl, PH_3 und HCl im gasförmigen, gesättigten Zustande, so ergibt sich, daß bei etwa 10° das Vol. der Verb. gleich der Summe der Vol. der Bestandteile ist, d. h. die Verb. existiert nicht im Gaszustande. Bei höheren Tempp. und Drucken wird das Vol. von PH_4Cl relativ kleiner und bei den kritischen Punkten, welche für alle drei Stoffe nicht weit auseinander liegen, nehmen die drei Stoffe sehr nahe ein gleiches Vol. ein. Die Verb. bildet sich also aus den Bestandteilen im kritischen Zustande unter Kondensation auf die Hälfte des Vol., wie es auch im vollkommenen Gaszustande der Fall sein müßte. S. SKINNER.

Kritische Werte: 48° unter 95 Atm. S. SKINNER; 49.1° unter 72.7 Atm. E. BRINER (*J. Chim. Phys.* **4**, (1906) 476; *C.-B.* **1907** I, 212). — Kritisches Vol. 3.5. S. SKINNER. — Q: 16400 cal.; T (Temp., bei welcher der Dissoziationsdruck den Atmosphärendruck erreicht): 253°; n (Anzahl der bei der Dissoziation entstehenden Gasmoleküle) = 2; $\frac{Q}{n.\,T} = 33$. E. BRINER.

PHOSPHOR, CHLOR UND SAUERSTOFF.

A. $P_7O_{15}Cl_5$ (?). — Bildet sich neben $P_2O_3Cl_4$ beim Erhitzen von $POCl_3$ mit P_2O_5 im geschlossenen Rohre auf 200° und kann, da es in CS_2 unl. ist, durch diesen von $P_2O_3Cl_4$ getrennt werden. — Enthält P und Cl im Verhältnisse 1 : 0.79, bzw. 1 : 0.82, ist aber wahrscheinlich ein Gemenge. G. N. HUNTLEY (*J. Chem. Soc.* **59**, 202; *Ber.* **24**, Ref. 261; *C.-B.* **1891** I, 859).

B. PO_2Cl. *Chlorid der Metaphosphorsäure.* — 1. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von P_2O_5 und $POCl_3$ im geschlossenen Rohre bis auf 200° bildet sich während 36 Stunden eine sehr dickflüssige, durchsichtige Masse, voraussichtlich nach: $P_2O_5 + POCl_3 = 3PO_2Cl$. G. GUSTAVSON (*Ber.* **4**, 853; *J. B.* **1871**, 252). So entsteht nicht PO_2Cl, denn aus dem gebildeten Prod. lassen sich durch reinen CS_2 zwei Verbb. $P_2O_3Cl_4$ und $P_7O_{15}Cl_5$ isolieren. G. N. HUNTLEY (*J. Chem. Soc.* **59**, 202; *Ber.* **24**, Ref. 261; *C.-B.* **1891** I, 859). — 2. Neben $POCl_3$ bei der Einw. von Cl auf P_4O_6 nach: $P_4O_6 + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 2PO_2Cl$. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **57**, 572; *Ber.* **23**, Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82; *Chem. N.* **61**, 212; *C.-B.* **1890** I, 957). — 3. Bei der Einwirkung von H_2Se auf $POCl_3$ nach: $4POCl_3 + 5H_2Se = 10HCl + P_2Se_5 + 2PO_2Cl$. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 153; *C.-B.* **1897** I, 453). — 4. Als Nebenprodukt bei der Einw. von $POCl_3$ auf PH_4J. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 961; *Compt. rend.* **132**, 1556; *C.-B.* **1901** II, 263). — 5. Beim Erhitzen des bei der Darst. von P_2O nach: $POCl_3 + PH_4Br = P_2O + HBr + 3HCl$ erhaltenen Filtrates im Vakuum entweicht zuerst $POCl_3$, dann destilliert $P_2O_3Cl_4$ ab und im Rückstande verbleibt PO_2Cl. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 765; *C.-B.* **1897** I, 962). — 6. Neben $P_2O_3Cl_4$ und H_3PO_4 bei der Einw. eines feuchten Luftstromes auf $POCl_3$ oder bei vorsichtigem Zutropfen von W. nach: $POCl_3 + H_2O = 2HCl + PO_2Cl$. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 1099; *C.-B.* **1897** II, 14). — 7. Beim Erhitzen von $P_2O_3Cl_4$ auf 110° bei etwa 10 mm Druck nach: $P_2O_3Cl_4 = PO_2Cl + POCl_3$. A. BESSON. — Die Darstellung erfolgt am besten nach 2), indem man zu mit Eis gekühltem P_4O_6 nicht zu schnell Chlor leitet und aus der entstehenden klaren Fl. das gebildete $POCl_3$ abdestilliert. Man erhält aus 7.46 g P_4O_6 10.54 g $POCl_3$ und 6.68 g PO_2Cl (ber. 10.41 g $POCl_3$ und 6.68 g PO_2Cl). — Dickflüssige Masse. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON. — Kann sich beim Erhitzen nach: $3PO_2Cl = POCl_3 + P_2O_5$ zersetzen. A. BESSON.

C. $P_2O_3Cl_4$. *Chlorid der Pyrophosphorsäure.* a) *Bildung.* — 1. Neben der Einw. von NO_2 oder N_2O_3 auf stark abgekühltes PCl_3. A. Geuther u. A. Michaelis (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). — 2. Als Nebenprodukt bei der Einw. von $POCl_3$ auf P, As, Cu, Ag oder Hg. B. Reinitzer u. H. Goldschmidt (*Ber.* **13**, 845; *J. B.* **1880**, 273). — 3. Neben $P_7O_{15}Cl_5$ beim Erhitzen von $POCl_3$ mit P_2O_5 im geschlossenen Rohre auf 200. G. N. Huntley (*J. Chem. Soc.* **59**, 202; *Ber.* **24**, Ref. 620; *C.-B.* **1891** I, 859). — 4. Beim Erhitzen des bei der Darst. von P_2O nach: $POCl_3 + PH_4Br = P_2O + HBr + 3HCl$ erhaltenen Filtrates im Vakuum entweicht zuerst $POCl_3$ und dann destilliert $P_2O_3Cl_4$ ab. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 765; *C.-B.* **1897** I, 961). — 5. Neben PO_2Cl und H_3PO_4 bei der langsamen Einw. eines feuchten Luftstromes auf $POCl_3$ oder beim Zutropfen von W. zu $POCl_3$ nach: $2POCl_3 + H_2O = 2HCl + P_2O_3Cl_4$. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 1099; *C. B.* **1897** II, 14); G. Oddo (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 330; *C.-B.* **1899** II, 1090).

b) *Darstellung.* — 1. Man läßt die Dämpfe von N_2O_4, welches man aus $Pb(NO_3)_2$ in flüssigem Zustande dargestellt hat, langsam zu stark abgekühltem, überschüssigem PCl_3 in der Art treten, daß man das Kölbchen, worin das fl. Anhydrid sich befindet, in W. von 30° setzt, während der Cylinder mit dem PCl_3 durch eine Kältemischung von Eis und NaCl umgeben ist. Der letztere ist durch einen doppelt durchbohrten Korken verschlossen, welcher das über dem PCl_3 endigende Zuleitungsrohr und ein Gasableitungsrohr trägt. Auf 20 g N_2O_4 wendet man 100 g PCl_3 an. Die Einw. findet sofort statt; es entwickeln sich Gase, von denen ein Teil zu einer rotgefärbten Fl. kondensiert werden kann, die sich wieder bei gewöhnlicher Temp. in orangegelb gefärbten Dampf verwandelt und mit wenig W. in HCl und HNO_2 zersetzt wird, also NOCl ist, während ein anderer Teil nicht kondensierbar ist und aus N mit etwas NO besteht. Das PCl_3 wird rot gefärbt, indem ein Teil des NOCl bei ihm verbleibt, während sich gleichzeitig P_2O_5 ausscheidet. Nach vollständiger Zuführung der NO_2, wird der Cylinder aus der Kältemischung genommen und mit lauwarmem W. umgeben, um das NOCl abzudestillieren. Darauf wird sein Inhalt rektifiziert, wobei zuerst viel unverändertes PCl_3, darauf zwischen 105° und 110° eine gleichfalls beträchtliche Menge von $POCl_3$ übergeht, worauf der Kp. schnell steigt, bis die neue Verb. bei 200° bis 230° überdestilliert. Es ist zu empfehlen, sich erst durch wiederholte Darst. eine größere Menge des Prod. zu bereiten, ehe man zu seiner weiteren Reinigung durch Rektifikation schreitet. Aus 350 g PCl_3 wurden 232 g $POCl_3$ und nur 40 g, d. h. 11.4% $P_2O_3Cl_4$ erhalten. — 2. Man verwendet statt NO_2 die getrockneten Dämpfe von N_2O_3, wie man sie, mit CO_2 gemischt, aus HNO_3 und Stärke erhält. Man wendet am besten auf 100 g PCl_3 30 g Stärke und 180 g HNO_3 an, rektifiziert dann das Prod. und leitet zu dem unter 100° Siedenden die dem angegebenen Verhältnis entsprechende Menge neuer Dämpfe. Auf diese Weise wurden aus 200 g PCl_3 20 g $P_2O_3Cl_4$, also nur 10% erhalten, verhältnismäßig auch weniger $POCl_3$, dagegen mehr P_2O_5. Da die Einw. hierbei nicht so lebhaft ist, offenbar weil das N_2O_3 mit CO_2 verd. ist, so braucht man nur mit k. W. zu kühlen. A. Geuther u. A. Michaelis. — 3. Man erhitzt $POCl_3$ zuerst mit W. auf dem Wasserbade und dann im geschlossenen Rohre auf 100°. Bei der Dest. des Röhreninhaltes im Vakuum geht ein Gemenge von $P_2O_3Cl_4$ und etwas $POCl_3$ über, während PO_2Cl und H_3PO_4 im Rückstande bleiben. Man trennt $P_2O_3Cl_4$ vom $POCl_3$ durch Erwärmen im Vakuum, wobei $POCl_3$ bei 25° bis 30° abdestilliert. 300 g $POCl_3$ und 30 g W. geben so etwa 5 g reines $P_2O_3Cl_4$. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 1100; *C.-B.* **1897** II, 14). — 4. Man erhitzt 2 Mol. PCl_5 mit 3 Mol. W. unter 3 cm Druck und fängt das zwischen 125° und 127° Übergehende auf. G. Oddo.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, an der Luft rauchende Fl., welche Kork verkohlt, und unter den Umständen, unter welchen $POCl_3$ fest wird (s. S. 329), noch fl. bleibt. — D.[7] 1.58. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS. — Mol.-Gew. gef. 262 und 268, ber. 251. G. ODDO. — Kp. 210° bis 215°. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS. Erstarrt noch nicht bei —50°. A. BESSON. Es läßt sich nicht ohne Zers. destillieren, sondern zerfällt dabei stets z. T. nach: $3P_2O_3Cl_4 = 4POCl_3 + P_2O_5$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS. Bei 110° geht bei etwa 10 mm Druck erst Zers. nach: $P_2O_3Cl_4 = POCl_3 + PO_2Cl$ vor sich. A. BESSON.

d) *Chemisches Verhalten.* — Zersetzt sich mit W. sofort unter Wärmeentwicklung und B. von HCl und H_3PO_4, ohne dabei vorher im W. tropfenförmig unterzusinken, wie es $POCl_3$ tut. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS; A. BESSON. — Reagiert mit PCl_5 nach: $PCl_5 + P_2O_3Cl_4 = 2POCl_3 + POCl_3$ und mit PBr_5 nach: $PBr_5 + P_2O_3Cl_4 = 2POBrCl_2 + POBr_3$. — A. wirkt zersetzend nach: $2P_2O_3Cl_4 + 4C_2H_5OH = 4OP(OC_2H_5)Cl_2 + 2H_2O$ und $OP(OC_2H_5)Cl_2 + H_2O = OP(OC_2H_5)(OH)_2 + 2HCl$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS.

e) *Konstitution.* — Aus dem chemischem Verhalten ergibt sich die rationelle Formel: $Cl_2OP—O—POCl_2$. — A. GEUTHER u. A. MICHAELIS.

Ber. für $P_2O_3Cl_4$: 56.34% Cl, gef. 54.55%, 54.65%, BESSON, 56.69%. ODDO. — Enthält P:Cl = 1:2.28. G. N. HUNTLEY.

D. POCl. — Bildet sich bei Einw. von wenig W. auf PCl_3 nach: $PCl_3 + H_2O = 2HCl + POCl$. Zur Darst. fügt man zu PCl_3 einige Tropfen W. (auch feuchte Luft oder H_3BO_3 genügen), wobei das POCl in dem überschüssigen PCl_3 gelöst bleibt, entfernt letzteres zunächst durch vorsichtiges Abdampfen auf dem Wasserbade, die letzten Spuren im Vakuum. — Feste Masse von Paraffinkonsistenz; wird immer nur in geringen Mengen erhalten, 0.2 bis 0.5 g pro kg PCl_3. — Riecht wie $POCl_3$. — Sehr hygroskopisch; löst sich in W. mit einem ähnlichen Geräusche wie P_2O_5; die Lsg. enthält HCl, H_3PO_3 und scheidet einen gelbgefärbten amorphen Nd. aus. — Zersetzt sich sehr schnell unter der Einw. des Lichtes und scheidet einen hellgelbgefärbten Nd. ab, welcher bei längerer Belichtung eine gelbrote Farbe annimmt. — Unl. in allen Lösungsmitteln, außer in PCl_3. — Vereinigt sich mit Cl nach: $POCl + Cl_2 = POCl_3$. A. BESSON (*Compt. rend.* **125**, (1897) 771; *C.-B.* **1898** I, 15).

	Berechnet	A. BESSON Gefunden
P	37.33	38.12
Cl	43.03	43.77

E. $POCl_3$. *Chlorid der Orthophosphorsäure.* a) *Bildung.* — 1. Aus PCl_3 (s. S. 310) bei Einw. von: a) Luft beim Erhitzen. BRODIE. Beim Einleiten von O in sd. PCl_3 geht die B. von $POCl_3$ nur sehr langsam vor sich; erhalten wurden aus 40.0 g PCl_3 innerhalb drei Tagen nur 3.7 g $POCl_3$. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 93; *J. B.* **1870**, 247 u. 280; *Z. Chem.* **1870**, 467; *C.-B.* **1870**, 663). b) Ozon. IRA REMSEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **11**, 365; *Ber.* **9**, 1872; *J. B.* **1876**, 204). c) N_2O_3 neben $P_2O_3Cl_4$, P_2O_5, NOCl, wenig NO und Stickstoff. GEUTHER u. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 108; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 233; *J. B.* **1871**, 250). d) SO_3 beim Erhitzen. ARMSTRONG (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 244; *Proc. Roy. Soc.* **18**, (1870) 502; *Ber.* **2**, (1869) 712; **3**, (1870) 730; *J. B.* **1870**, 397); MICHAELIS. e) SeO_2 beim Erhitzen. MICHAELIS. f) $SOCl_2$ beim Erhitzen auf 160° neben PCl_5 und $PSCl_3$. MICHAELIS. g) $SeOCl_2$ beim Erhitzen. MICHAELIS. h) $KClO_3$ nach: $KClO_3 + 3PCl_3 = 3POCl_3 + KCl$. E. DERVIN (*Compt. rend.* **97**, 576; *J. prakt. Chem.* [2] **28**, 382; *Ber.* **16**, 2491; *J. B.* **1883**, 324). — 2. Aus PCl_5 — (s. S. 317). — a) Durch O in der Glühhitze. BAUDRIMONT. — b) Durch W., wenn dieses

als feuchte Luft und in nicht so genügender Menge hinzutritt, daß H_3PO_4 gebildet werden kann. AD. WURTZ. Die Ausbeute an $POCl_3$ ist am größten bei der Einw. von 2 Mol. W. auf $2PCl_5$; bei der Einw. von 3 Mol. H_2O auf $2PCl_5$ entstehen neben $POCl_3$ geringe Mengen von $P_2O_3Cl_4$ und P_2O_5; die Menge des letzteren nimmt mit steigender Menge W. zu. G. ODDO (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 330; *C.-B.* **1899** I, 1091). — c) Durch einige anorganische Säurehydrate. GERHARDT; H. SCHIFF. — d) Neben PCl_5 bei der Einw. von P_4O_6. THORPE u. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, 1019; *Ber.* **24**, (1891), Ref. 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — e) Durch P_2O_5 nach: $3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$. GERHARDT; H. SCHIFF; PERSOZ u. BLOCH; T. E. THORPE (*Ber.* 8, 326; *J. B.* **1875**, 19). — f) Durch SO_2 (zugleich mit $SOCl_2$), ARMSTRONG; SO_3 (neben $S_2O_5Cl_2$), $SOCl_2$, $S_2O_5Cl_2$ und HSO_3Cl, vorübergehend auch bei der Einw. von SeO_2. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 235, 240 u. 292; *Z. Chem.* [2] **7**, 149 u. 152; *J. B.* **1870**, 280). — g) Durch HNO_3. SCHIFF. — h) Durch HPO_3 nach: $HPO_3 + 2PCl_5 = 3POCl_3 + HCl$. A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] 8, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 216). — i) Durch Metalloxyde, welche in Chloride oder in Oxychloride verwandelt werden, durch $PbSO_4$, CARIUS, MICHAELIS, und $KClO_4$. SCHIFF. — k) Durch $P_2O_3Cl_4$ nach: $PCl_5 + P_2O_3Cl_4 = 3POCl_3$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). — l) Durch WoO_3. N. TECLU (*Ann.* **187**, 255; *J. B.* **1877**, 294). H. SCHIFF u. A. PIUTTI (*Gazz. chim. ital.* **9**, (1878) 277; *Ann.* **197**, (1878) 185; *J. B.* **1879**, 291). — 3. Vielfach bei der Einw. von PCl_5 auf O enthaltende organische Verbb. (s. S. 322), besonders auf $C_6H_5.CHO$ nach: $C_6H_5.CHO + PCl_5 = C_6H_5.CHCl_2 + POCl_3$, auf $C_6H_5.COOH$ nach: $C_6H_5.COOH + PCl_5 = C_6H_5.COCl + POCl_3 + HCl$, CAHOURS, und auf $H_2C_2O_4$ nach: $H_2C_2O_4 + PCl_5 = CO_2 + CO + POCl_3 + 2HCl$. GERHARDT. — 4. Bei der Dest. von NaCl mit P_2O_5. KOLBE u. LAUTEMANN (*Ann.* **113**, 240; *Z. Chem.* **1860**, 209; *Ann. Chim. Phys.* [3] **59**, 192; *Rép. chim. pure* **2**, 363; *C.-B.* **1860**, 400; *J. B.* **1860**, 70 u. 271). — 5. Als Nebenprodukt bei der Einw. von PCl_5 auf trockenes Bleithiosulfat. J. Y. BUCHANAN (*Ber.* **3**, 485; *J. B.* **1870**, 234). — 6. Als Nebenprodukt bei der Einw. von PCl_3Br_2 auf W. oder $CH_3.COOH$ nach: $3PCl_3Br_2 + 3H_2O = 2POCl_3 + POBr_3 + 3HCl + 3HBr$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 242; *J. B.* **1870**, 276). — 7. Beim Erhitzen von CCl_4 mit P_2O_5 nach: $P_2O_5 + 2CCl_4 = COCl_2 + CO_2 + 2POCl_3$ oder nach: $2P_2O_5 + 3CCl_4 = 4POCl_3 + 3CO_2$. G. GUSTAVSON (*Z. Chem.* **1871**, 165; *Ber.* **5**, 30; *J. B.* **1872**, 217). — 8. Neben PCl_5 bei der Einw. von Cl auf trockenes P_4O. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, 60; *C.-B.* **1900** I, 164). — 9. Neben P_2O_5 bei der Dest. von $P_2O_3Cl_4$ nach: $3P_2O_3Cl_4 = P_2O_5 + 4POCl_3$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). Die Zers. erfolgt bei etwa 10 mm Druck nach: $P_2O_3Cl_4 = POCl_3 + PO_2Cl$. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 1099; *C.-B.* **1897** II, 14). — 10. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von SO_2Cl_2, A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 467; *Ber.* **29**, Ref. 266; *C.-B.* **1896** I, 792), oder von $SOCl_2$ auf PH_3. A. BESSON (*Compt. rend.* **123**, (1896) 884; *C.-B.* **1897** I, 12). — 11. Beim Erhitzen von PO_2Cl nach: $3PO_2Cl = POCl_3 + P_2O_5$. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 1099; *C.-B.* **1897** II, 14). — 12. Bei der Einw. von Cl auf das Chlorid der äthylphosphorigen Säure. WICHELHAUS (*Z. Chem.* **1867**, 321; *J. B.* **1867**, 148). — 13. Neben $POBr_3$ bei fortgesetzter fraktionierter Dest. oder, schneller, beim Erhitzen von $POCl_2Br$ im zugeschmolzenen Rohre auf 185°. E. CHAMBON (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. *Supplementheft* 92; *J. B.* **1876**, 204). — 14. Wahrscheinlich bei der Einw. von HSO_3Cl auf roten Phosphor (s. S. 40). K. HEUMANN u. P. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, 416; *J. B.* **1882**, 233). — 15. Neben PO_2Cl

bei der Einw. von Cl auf P_4O_6 nach: $P_4O_6 + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 2PO_2Cl$. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **57**, 572; *Ber.* **23**, Ref. 556; *C.-B.* **1890** II, 82; *Chem. N.* **61**, 212; *C.-B.* **1890** I, 957). — 16. Bei der Einw. von Cl auf POCl nach: $POCl + Cl_2 = POCl_3$. A. BESSON (*Compt. rend.* **125**, (1897) 771; *C.-B.* **1898** I, 15).

b) *Darstellung.* — 1. Man destilliert PCl_5 mit der Hälfte seines Gewichtes völlig getrockneter Oxalsäure und reinigt durch Rektifizieren. GERHARDT. — Das bei Darst. organischer Chlorverbindungen erhaltene $POCl_3$ läßt sich durch fraktionierte Dest. reinigen, falls der Sdp. jener von 110° hinreichend weit entfernt liegt. — 2. In einen mit Rückflußkühler verbundenen Kolben bringt man 500 g völlig phosphorfreies PCl_3 und setzt allmählich in Anteilen von 4 g 160 g sehr fein zerriebenes $KClO_3$ hinzu; die Fl. erhitzt sich schnell und gerät ins Kochen; hat letzteres nachgelassen, so bringt man eine neue Menge $KClO_3$ hinzu und fährt so weiter fort, bis die 160 g eingetragen sind. Das Ende der Rk. ist dadurch charakterisiert, daß die drei letzten Anteile, welche überflüssig sind, kein Aufkochen mehr zur Folge haben, sondern nur noch etwas Cl entwickeln, besonders wenn Spuren von Feuchtigkeit zugegen sind. Nach Beendigung der Rk. destilliert man das $POCl_3$ ab und gewinnt es, wenn man die ersten Anteile, die etwas freies Cl enthalten, gesondert auffängt, ganz rein. Die Einw. verläuft sehr heftig, indem sogar kleine Explosionen unter Feuererscheinung auftreten. E. DERVIN. Das Ende der Rk. ist an dem Auftreten von Cl zu erkennen, welches sich nach: $2POCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + KCl + 3Cl_2$ bildet. Man destilliert und leitet durch das eventuell noch gelb gefärbte $POCl_3$ einen trockenen Luftstrom bis zur völligen Entfärbung, worauf man es noch einmal der Dest. oder der fraktionierten Kristallisation unterwirft. G. ODDO (*Atti dei Linc.* [5] **10**, I, 452; *C.-B.* **1901** II, 159). — Die Explosionen können vollständig vermieden werden, wenn man das gepulverte $KClO_3$ mit etwas $POCl_3$ überschichtet. Die Rk. selbst kann man sehr gut durch die schnellere oder langsamere Zugabe des PCl_3 regeln. Das so dargestellte $POCl_3$ ist direkt völlig farblos und rein; es enthält auch keine Oxyde des Chlors. Die Oxydation des PCl_3 kann sowohl mittels $NaClO_3$ als auch durch $KClO_3$ vorgenommen werden. Hauptbedingung für das gute Gelingen ist aber, daß sowohl das Oxydationsmittel als auch der Apparat vollständig trocken ist. Sollte dies nämlich nicht der Fall sein, so tritt beim Übergießen des $KClO_3$ heftige Gasentwicklung unter Gelbfärbung des $POCl_3$ durch Oxyde des Chlors ein und die ersten Tropfen PCl_3 reagieren mit denselben unter explosionsartiger Heftigkeit. Eine ganz geringe Färbung der Masse ist fast nicht zu vermeiden und für den Fall, daß größere Mengen von Oxyden des Chlors auftreten sollten, kann man dieselben mittels eines Glasrohres, das man durch die obere Kühleröffnung in den Ballon einführt, leicht herausblasen. — Die Darst. des $POCl_3$ nach diesem Verfahren erfolgt am besten so, daß man 16 g fein gepulvertes, trockenes $KClO_3$ in einen Rundkolben von etwa 100 bis 150 ccm Inhalt schüttet, mit 20 g $POCl_3$ überschichtet und einen weiten Kugelkühler aufsetzt. In diesen Rückflußkühler steckt man ganz lose einen mit 50 g PCl_3 angefüllten Tropftrichter mit langem Stiele. Läßt man nun das PCl_3 langsam hinzutropfen, so bewirken die ersten Tropfen eine lebhafte Rk., die schwach gefärbte Fl. gerät in lebhaftes Sieden und entfärbt sich. Man kann nun das PCl_3 etwas schneller hinzufließen lassen, destilliert, wenn die Rk. beendigt ist, das gebildete $POCl_3$ im Ölbade ab und rektifiziert es durch nochmalige Dest. Ausbeute 72.5 g; ber. 75.8 g. — Aus 33 g $KClO_3$, mit 20 g $POCl_3$ überschichtet und im Verlaufe von 30 Minuten mit 100 g PCl_3 versetzt, wurden 126.8 g $POCl_3$ (ber. 131.6 g) erhalten; aus 16 g $NaClO_3$, 16.5 g $POCl_3$ und 52 g PCl_3 erhielt man 72.2 g reines Prod. (ber. 74.5 g). — Sollte bei der Rektifikation das so dargestellte $POCl_3$ infolge Ggw. geringer Mengen von PCl_3 keinen scharfen Kp. zeigen, so kann man durch Hinzugabe geringer Mengen von Chlorat in den Destillierballon das unveränderte PCl_3 leicht noch in $POCl_3$ überführen. F. ULLMANN u. A. FORNARO (*Ber.* **34**, 2172; *C.-B.* **1901** II, 458). — 3. Man erhitzt 5 T. PCl_5 mit 1 T. oder etwas mehr H_3BO_3. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **45**, 102; *J. B.* **1855**, 301). — 4. Man erhitzt PCl_5 mit P_2O_5. GERHARDT; H. SCHIFF; PERSOZ u. BLOCH; T. E. THORPE. — Man läßt die berechnete Menge P_2O_5 auf PCl_5 in C_6H_6, Xylol oder Toluol (z. B. auf 40 g PCl_5 50 ccm C_6H_6) einwirken. Allerdings läßt sich das gebildete $POCl_3$ durch Dest. kaum von dem angewandten Lösungsmittel befreien. M. BAKUNIN (*Gazz.*

chim. ital. **30** II, 340; *C.-B.* **1900** II, 1277). — 5. Man leitet ozonisierten O zu reinem PCl_3 und destilliert das Reaktionsprodukt ab. IRA REMSEN. — 6. Man leitet Cl zu mit Eis gekühltem P_4O_6 und destilliert das gebildete $POCl_3$ aus der entstehenden klaren Fl. ab. Erhalten werden aus 7.46 g P_4O_6 10.54 g $POCl_3$ und 6.68 g PO_2Cl (ber. 10.41 g $POCl_3$ und 6.68 g PO_2Cl). T. E. THORPE u. A. E. TUTTON. — 7. Man zersetzt 2 Mol. PCl_5 durch 1 Mol. Wasser. G. ODDO. — 8. Bei Tempp., welche weit unterhalb der Rotglut liegen, wird $Ca_3(PO_4)_2$ von Cl und Kohle zusammen nicht angegriffen; wenn man aber zu gleicher Zeit ein Gemenge von Cl und CO auf ein Gemisch von $Ca_3(PO_4)_2$ und Kohle einwirken läßt, entsteht schon bei niederer Temp. $POCl_3$, $CaCl_2$ und CO_2. Das reduzierende Agens ist CO; die Kohle erleidet keine merkbare Veränderung, obwohl ihre Ggw. unumgänglich notwendig ist, indem sie wahrscheinlich die Gase kondensiert und so die chemische Wirkung derselben erleichtert. Die Rk. findet in zwei deutlich abgegrenzten Phasen nach: a) $Ca_3(PO_4)_2 + 2CO + 2Cl_2 = Ca(PO_3)_2 + 2CO_2 + 2CaCl_2$ und b) $Ca(PO_3)_2 + 4CO + 4Cl_2 = 2POCl_3 + 4CO_2 + CaCl_2$ statt. Die Rk. beginnt schon bei 180° und vollzieht sich gegen 330° bis 340° schnell und vollständig. Das so erhaltene $POCl_3$ ist fast vollständig rein. J. RIBAN (*Compt. rend.* **95**, 1160; *J. B.* **1882**, 272; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 14; *J. B.* **1883**, 325). — Da beim Überleiten von Cl und CO über Knochenkohle $COCl_2$ entsteht, kann die Reduktion des $Ca_3(PO_4)_2$ wohl durch dieses erfolgen. A. OGLIAGORO (*Gazz. chim. ital.* **13**, 328; *J. B.* **1883**, 325). — Bei diesem Prozesse würde die Kohle nicht direkt zur Einw. kommen, sondern nur zur Regenerierung des allein wirksamen CO aus dem gebildeten CO_2 dienen. Leitet man aber über ein erhitztes Gemisch von Metaphosphat und Kohle Cl, so wird ebenfalls $POCl_3$ gebildet; bei diesem Verfahren fällt somit das unbequeme Einleiten von CO fort, ferner tritt eine bedeutende Ersparnis an Cl ein, indem gegenüber dem Triphosphat $^2/_3$ Ca weniger in $CaCl_2$ überzuführen sind. Die zu erhitzenden, die Kohlephosphatmischung enthaltenden Gefäße können relativ kleiner sein, bzw. gestatten eine bessere Ausnutzung, weil das Metaphosphat mehr P enthält als das Triphosphat. Außerdem läßt sich das zur Darst. notwendige Metaphosphat in bekannter Weise billig herstellen. G. ERDMANN (*D. R.-P.* 138392 (1901); *C.-B.* **1903** I, 303).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose Fl. von stechendem, dem PCl_3 ähnlichen Geruche. Raucht an der Luft. WURTZ. — Kühlt man reines $POCl_3$ einige Zeit auf —10° ab, so bleibt es fl., meist auch noch, wenn es umgeschüttelt wird; berührt oder reibt man aber mittels eines spitzen Glasstabes in der Fl. die Gefäßwände, so erstarrt es sofort kristallinisch. Die langen, farblosen, blättrigen oder säulenförmigen Kristalle sind unter —1.5° sehr beständig und können, ohne daß sie zersetzt werden, längere Zeit auf Eis liegen. Ein kleiner Kristall davon vermag eine auf —2° abgekühlte größere Masse von fl. $POCl_3$ leicht vollständig zum Erstarren zu bringen. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 769; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 108; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 233; *J. B.* **1871**, 250). — Wird leicht fest, wenn es im überschmolzenen Zustande mit einem Kristalle von $POCl_2Br$, $POClBr_2$ oder $POBr_3$ in Berührung kommt. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 815; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092).

Spezifisches Gewicht.

D.	t°	Beobachter
1.7	12°	WURTZ.
1.673	14°	CAHOURS.
1.662	19.5°	MENDELEJEFF (*Compt. rend.* **51**, 97; *Z. Chem.* **1860**, 481; *C.-B.* **1860**, 731; *J. B.* **1860**, 7).
0.9330	22.5°	
1.6937	10°	H. L. BUFF (*Ann. Suppl.* **4**, (1865/1866) 153; *Z. Chem.* **1866**, 374; *J. B.* **1866**, 18).
1.6887	14° bis 15°	

D.	t°	Beobachter.
1.64945	51°	
1.5091	110°	
1.66		WICHELHAUS (*Z. Chem.* **1867**, 321; *J. B.* **1867**, 148).
1.71185	0°	T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 263; *J. B.* **1875**, 19).
1.71163	0°	T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20).
1.50967	107.23°	
1.7119 (aus P_4O_6 und Cl)	0°	T. E. THORPE u. A. E. TUTTON.
1.71185 (aus P_2O_5 u. PCl_5)	0°	

Schmelzpunkt: —1.5°, GEUTHER u. MICHAELIS; +2°, BESSON (*Compt. rend.* **122**, 814; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092); +1.782°. ODDO (*Atti dei Linc.* [5] **10** I, 452; *C.-B.* **1901** II, 519). — Neigt leicht zur Überschmelzung. A. BESSON. — *Siedepunkt*: 110°, WURTZ; CAHOURS; H. L. BUFF; WICHELHAUS; 107° bis 108°. E. DERVIN; G. ODDO. — $Kp._{751}$ (korr.): 107.22°, T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 326; *J. B.* **1875**, 19); 107.23°. T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20). — Aus Cl und P_4O_6 dargestellt: 107.0° (korr.); aus PCl_5 und P_2O_5 gewonnen: 107.22°. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON. — $Kp._{753}$: 105.8°. P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, 212; *C.-B.* **1900** II, 1053). — $Kp._{724}$: 104.5 bis 105.5°. F. ULLMANN u. A. FORNARO. — DD. 5.4, WURTZ; bei 151°: 5.334, 215°: 5.298, 275°: 5.295. CAHOURS. — 7.47062, 7.47014, 7.47019. T. E. THORPE (*Chem. N.* **24**, 287; *J. B.* **1871**, 57). — Kritische Temp. 329°. W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*J. Chem. Soc.* **63**, 1089; *C.-B.* **1893** II, 709). — Kryoskopische Konstante: 69. G. ODDO (*Atti dei Linc.* [5] **10** I, 452; *C.-B.* **1901** II, 159). — *Bildungswärme*: P + O + 3Cl = $POCl_3$ (fl.) . . . . + 146.0 Cal.; THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen* **2**, 325); P + O + 3Cl = $POCl_3$ (fl.) . . . . + 143.9 Cal. BERTHELOT u. LOUGUININE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, (1875) 308). P + Cl_3 + O = $POCl_3$ . . . . + 142600 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 107). P + O + Cl_3 = 145960 cal.; PCl_3 + O = 70660 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **16**, 2619; *J. B.* **1883**, 157). — Unter der Annahme von vierwertigem P, dessen Wärmewert bei der geringen Differenz zwischen den Zahlen für drei- und fünfwertigen diesen gleich gesetzt werden kann, und einem Wärmewert von —71.228 für eine O-Valenz berechnet sich für P—O$\equiv$$Cl_3$ eine Bildungswärme von 71.228 Cal. Gef. 70.660 Cal. J. CLARK THOMLINSON (*Chem. N.* **95**, 145; *C.-B.* **1907** I, 1306). — 1 Äqu. $POCl_3$ entwickelt mit W. 74700 cal., mit KOH-Lösung (2:100) 148700 cal.; es bildet 3HCl und entwickelt 24900.3 cal. BERTHELOT u. LOUGUININE (*Compt. rend.* **75**, 100; *C.-B.* **1872**, 515; *J. B.* **1872**, 70). — $POCl_3$, aq. = 72190 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **16**, 2619; *J. B.* **1883**, 157). — Schmelzwärme: 21.3 cal. ODDO.

Ausdehnung und Volum. — $V = 1 + 0.001064309 \cdot t + 0.000001126\,66 \cdot t^2 + 0.000000005299 \cdot t^3$. T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 326; *J. B.* **1875**, 19).

Wahres Vol. nach T. E. THORPE:

°C	Vol.	Diff.	°C	Vol.	Diff.
0	100000		70	108184	1278
10	101076	1076	80	109507	1323
20	102178	1102	90	110878	1371
30	103309	1131	100	112300	1422
40	104471	1162	110	113776	1476
50	105669	1198			
60	106906	1237	107.23	1.133615	

Vol. beim Kp. (bei 0° = 1): 1.13378. T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 und 327; *J. B.* **1880**, 20). — Spez. Vol. beim Kp.: 101.80; 101.46; 101.44; 101.62; 102.24, H. L. BUFF; 101.57, T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 326; *J. B.* **1875**, 19); 101.37. T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 und 327; *J. B.* **1880**, 20). — Assoziationsgrad x = 1.00. W. RAMSAY u. J. SHIELDS (*J. Chem. Soc.* **63**, 1089; *C.-B.* **1893** II, 709). — Kapillaritätskonstanten:

	bei 18.0°	46.1°
$a^2 mm^2$	3.88	3.55
$\alpha \frac{dynen}{cm}$	31.91	28.37

Ramsay u. Shields (*Z. physik. Chem.* **12**, 433; *C.-B.* **1893** II, 1043; Landolt-Börnstein, Tabellen (1905) 112). — Oberflächenspannung: 2.124. W. Ramsay u. J. Shields (*J. Chem. Soc.* **63**, 1089; *C.-B.* **1893** II, 709).

Mol.-Gewicht. — Gef. nach der Siedepunktsmethode in CCl_4: 326, 325, 362, 325 und 345; in C_6H_6: 283, 301, 288, 296, 309 und 309; in CS_2: 214, 244 und 239; in $CHCl_3$: 159 und 164; in Ae.: 147 und 157; nach der Gefrierpunktsmethode: in C_6H_6: 149, 152 und 152; ber. für $POCl_3$ 153.5, für $(POCl_3)_2$ 317. G. Oddo u. E. Serra (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 320; *C.-B.* **1899** II, 1090). G. Oddo (*Gazz. chim. ital.* **31** II, 222; *C.-B.* **1901** II, 1194).

Elektrisches und magnetisches Verhalten. — Auch heißes $POCl_3$ leitet den Strom von 16 Bunsen-Elementen nicht. H. L. Buff (*Ann.* **110**, 257; *C.-B.* **1859**, 686; *Phil. Mag.* [4] **17**, 394; *J. B.* **1859**, 37). — Frisch destilliertes, bei 105.8° unter 753 mm Druck übergegangenes $POCl_3$ zeigt eine geringe Leitfähigkeit, $\lambda = 0.0000022$, also gleich der eines W. von mittlerer Güte. Bei länger gestandenen und mit feuchter Luft in Berührung gekommenen Proben des $POCl_3$ betrug die Leitfähigkeit oft das Zehn- bis Hundertfache des genannten Wertes. P. Walden. — DE. bei 22°: 13.9. Schlundt (*J. Phys. Chem.* **5**, (1901) 157 und 503; *C.-B.* **1902** I, 3).

Optisches. — Stark lichtbrechend. Wurtz. — Absorbiert, auch bei vollkommener Farblosigkeit, die chemischen Strahlen ganz vollständig. W. Allen Miller (*Phil. Trans.* **1863**, 1; *Chem. Soc. Quart. J.* [2] **2**, (1864) 59; *Phil. Mag.* [4] **25**, 304; *Arch. phys. nat.* [2] **17**, 329; *Instit.* **1863**, 261; *J. B.* **1863**, 105).

Verhalten als Lösungsmittel. — $POCl_3$ vermag zahlreiche Salze und anorganische Körper in nennenswerte Menge zu lösen. In der Kälte löst es mit gelber Farbe auf NaJ, KJ, RbJ, $RbJCl_4$, Trimethylsulfinjodid, Triamylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumjodid, Tetramethylammoniumjodid, MnJ_2, CdJ_2 (swl.), CoJ_2 (gelbgrüngefärbte Lsg.), AsJ_3, SbJ_3, SnJ_4. HgJ_2 liefert beim Erwärmen eine farblose Lsg.; sublimiertes $FeCl_3$ löst sich in der Kälte zu einer gelbbraungefärbten Lsg. auf; $HAuCl_4$ liefert in der Kälte eine hellgelbgefärbte Lsg. — Von organischen Körpern löst $POCl_3$ mit Leichtigkeit Kohlenwasserstoffe, Ester usw.; tertiäre Amine (Chinolin, Dimethylanilin) lösen sich zu farblosen Fll., während Anilin und Dipropylamin weiße, swll. Reaktionsprodukte liefern. — Für binäre Salze ist $POCl_3$ ein relativ stark wirkendes Ionisierungsmittel, während tertiäre Salze in $POCl_3$ erheblich weniger dissoziiert werden. Säuren vom Typus der im W. weitgehend dissoziierten $CBr_3.COOH$ sind im $POCl_3$ so gut wie gar nicht dissoziiert. P. Walden. — $POCl_3$ ionisiert als Lösungsmittel wie W., (aber in weit engeren Konzentrationsgrenzen) verdünnte Salzlösungen. Anilinchlorhydrat ist in $POCl_3$ mehr dissoziiert als Pyridinchlorhydrat. Ähnlich wie dieses verhalten sich $FeCl_3$ und $PtCl_4$, die bei nur etwas höherer Konz. bereits wenig dissoziiert sind. Im Gegensatz zu diesen Chloriden ist $AuCl_3$ bei höherer Konz. stärker dissoziiert. G. Oddo (*Atti dei Linc.* [5] **10** I, 452; *C.-B.* **1901** II, 159; *Gazz. chim.* **31** II, 138; *C.-B.* **1901** II, 965). — Bei der vierten Gruppe des periodischen Systems findet man beim kryoskopischen Studium in $POCl_3$ bei den Halogenverbindungen der beiden ersten Elemente ein einfaches Mol., wie in CCl_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$. $SnCl_4$ verbindet sich in Lsg. mit $POCl_3$ zu der Verb. $POCl_3,2SnCl_4$. Dieses Bestreben der Perhalogenverbindungen, sich mit $POCl_3$ direkt zu verbinden, kommt besonders denjenigen Elementen zu, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen den Metallen und Metalloiden stehen. So werden folgende Verbb. erhalten: $POCl_3,SbCl_5$; $POCl_3,AlCl_3$; $POCl_3,BBr_3$; $POCl_3,2MgCl_2$. Die weniger Halogen enthaltenden Verbb. zeigen immer undissoziierte Mol., wie z. B. PCl_3, PBr_3, $AsFl_3$, $AsBr_3$, S_2Cl_2, S_2Br_2 und JCl. Dieses Verhalten ändert sich mit der Zunahme des At.-Gew. und je nach der Natur des Halogens. So sind z. B. in $AsCl_3$

die Mol. etwa zur Hälfte dissoziiert. In allen maximal halogenierten Verbb. tritt in Lsgg. von $POCl_3$ Dissoziation und zwar immer in zwei Teilen ein, so z. B. bei PCl_5, PBr_5, $BiCl_3$, $BiBr_3$. G. ODDO u. M. TEALDI (*Gazz. chim. ital.* **33** (1903) II, 427; *C.-B.* **1904** I, 918).

d) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Elemente.* — S wirkt auch beim längeren Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 200° nicht ein. H. PRINZ (*Ann.* **223**, 355; *J. B.* **1884**, 346). — Wirkt nicht auf Cl, Br, J und Phosphor. SCHIFF; GLADSTONE. — Leitet man $POCl_3$ durch eine mit Holzkohlepulver gefüllte und zur Rotglut erhitzte Röhre, so wird es unter B. von PCl_3 zersetzt. J. RIBAN. — Metalle, selbst K, werden von $POCl_3$ nicht angegriffen. GLADSTONE. Die Alkalimetalle reagieren weder bei gewöhnlicher Temp. noch bei 100° mit $POCl_3$. K mit $POCl_3$, im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhitzt, reagiert bei dieser Temp. so stürmisch, daß regelmäßig eine Explosion eintritt. — Molekulares Ag, mit $POCl_3$ im zugeschmolzenen Rohre fünf Stunden lang auf 250° erhitzt, reagiert nach: 1) $2Ag + POCl_3 = Ag_2O + PCl_3$; 2) $3Ag_2O + POCl_3 = Ag_3PO_4 + 3AgCl$; 3) $5Ag_2O + 2POCl_3 = Ag_4P_2O_7 + 6AgCl$; 4) $Ag_3PO_4 + POCl_3 = P_2O_5 + 3AgCl$; 5) $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$. — Fein verteiltes Cu reagiert mit $POCl_3$ zwischen 150° und 200° unter Schwarzfärbung nach: 1) $39Cu + 10POCl_3 = 15Cu_2Cl_2 + 3Cu_3P_2 + 2P_2O_5$; 2) $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$. — Beim 15-stündigen Erhitzen von $POCl_3$ mit einem Überschuß von Hg auf 290° bildet sich $HgCl_2$ neben einem roten Quecksilberphosphid, ferner PCl_3, $P_2O_3Cl_4$ und eine geringe Menge P_2O_5. — Bei mehrtägigem Erhitzen mit Pb auf 250° können nur Spuren einer Einw. beobachtet werden. — Eisenpulver reagiert bei 100°, stärker noch bei 120°, nach: 1) $Fe + POCl_3 = FeO + PCl_3$; 2) $6FeO + 2POCl_3 = Fe_3(PO_4)_2 + 3FeCl_2$; 3) $Fe_3(PO_4)_2 + 2POCl_3 = 3FeCl_2 + 2P_2O_5$. — Mg reagiert mit $POCl_3$ schon bei gewöhnlicher Temp., energischer bei 100° und liefert PCl_3, $MgCl_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ und eine rote Substanz, welche sämtliche Rkk. des P_4O zeigt. — Al gibt, mit $POCl_3$ auf 100° erhitzt, PCl_3, $AlCl_3$, $AlPO_4$ und einen gelben Körper, der bis auf die Farbe mit P_4O übereinstimmt. — Sn reagiert mit $POCl_3$ bei 100°. — As wird von $POCl_3$ bei längerem Erhitzen auf 250° vollständig unter B. von PCl_3, $AsCl_3$, P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$ gelöst. REINITZER u. GOLDSCHMIDT (*Ber.* **13**, 845; *J. B.* **1880**, 273). — Zn mit $POCl_3$ einige Wochen auf 100° erhitzt, scheidet anfangs P ab und bildet dann ZnO und $ZnCl_2$. CASSELMANN (*Ann.* **98**, 213; *J. prakt. Chem.* **69**, 19; *C.-B.* **1856**, 545; *J. B.* **1856**, 281). Zn reagiert mit $POCl_3$ schon bei gewöhnlicher Temp., schneller bei 100° nach: 1) $9Zn + 4POCl_3 = 6ZnCl_2 + 3ZnO + P_4O$; 2) $4ZnO + 2POCl_3 = Zn(PO_3)_2 + 3ZnCl_2$. (Vgl. bei P_4O, S. 77.) REINITZER u. GOLDSCHMIDT. — Läßt man auf überschüssiges Zn tropfenweise $POCl_3$ fallen, so erhitzt sich das Ganze, und meist entsteht eine von weißen Dämpfen von P_2O_5 umgebene Flamme; gleichzeitig bildet sich etwas Zinkphosphid, so daß man auf Zusatz von W. zu dem Gemenge selbstentzündlichen PH_3 erhält. G. DENIGÈS (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 787; *C.-B.* **1890** I, 377). — P reagiert mit $POCl_3$ erst nahe bei 200°, schneller bei 250°, doch auch bei dieser Temp. nicht sehr energisch nach: $4P + POCl_3 = P_4O + PCl_3$. (Vgl. P_4O, S. 77.) REINITZER u. GOLDSCHMIDT.

β) *Gegen Wasser, Säuren, deren Anhydride und Halogenide.* — $POCl_3$ wird durch W. nach: $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$ zersetzt. WURTZ. — Läßt man einen feuchten Luftstrom durch $POCl_3$ streichen, so bilden sich neben H_3PO_4 die Chloride PO_2Cl und $P_2O_3Cl_4$. Die B. der Chloride findet auch beim Eintropfen von W. in $POCl_3$ statt und eine bessere Ausbeute wird erhalten, wenn $POCl_3$ mit W. erst auf dem Wasserbade und dann im Rohre auf 100° erhitzt wird. Bei mäßiger Einw. von W. auf $POCl_3$ finden folgende Rkk. statt: 1) $2POCl_3 + H_2O = 2HCl + P_2O_3Cl_4$; 2) $POCl_3 + H_2O = 2HCl + PO_2Cl$; 3) $POCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_4$. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 1099; *C.-B.* **1897** II, 14). — Bei der Einw. von 1, bzw. 2 Mol. W. auf $POCl_3$ bildet sich $P_2O_3Cl_4$ und P_2O_5; die Menge des letzteren nimmt mit der des W. zu. G. ODDO (*Gazz. chim. ital.* **29** II,

330; *C.-B.* **1899** I, 1091). — Betr. der Geschwindigkeit der Zers. durch W. vgl. G. CARRARA u. J. ZOPPELLARI (*Gazz. chim. ital.* **26** I, 493; *Ber.* **29**, Ref. 624; *C.-B.* **1896** II, 322). — Wirkt auf H_2S auch am Sonnenlichte nicht. WURTZ. — Beim Stehen einer Lsg. von trockenem H_2S in $POCl_3$ bei 0° bildet sich nach: $2POCl_3 + 3H_2S = 6HCl + P_2O_2S_3$ ein amorpher Nd., welchem allmählich kristallinische Nadeln von gleicher Zus. folgen. Bei 100° reagiert H_2S mit $POCl_3$ nach: $2POCl_3 + H_2S = P_2O_2SCl_4 + 2HCl$. Nach dem Abdestillieren des $P_2O_2SCl_4$ verbleibt in der Retorte eine glasartige Masse, welche keine bestimmte Zus. hat und beim Erhitzen auf 300° bis 350° im Vakuum ein Sublimat von P_2S_5 und P_2O_5 bildet. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 151; *C.-B.* **1897** I, 453). — SO_3 reagiert bei 160° nach: $6SO_3 + 2POCl_3 = 3S_2O_5Cl_2 + P_2O_5$. MICHAELIS. — H_2SO_4 wirkt nach: $POCl_3 + 2H_2SO_4 = HSO_3Cl + HPO_3 + HCl$ ein. WILLIAMS; MICHAELIS. — Trockener H_2Se wirkt in der Kälte nicht merklich, bei 110° nach: $4POCl_3 + 5H_2Se = 10HCl + P_2Se_5 + 2PO_2Cl$. A. BESSON. — Bildet mit $SeOCl_2$ Phosphorpentoxyd und $SeCl_4$. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 86; *J. B.* **1870**, 246). — Trockner HBr reagiert beim Kp. des $POCl_3$ noch nicht, bei 200° im Rohre wenig auf $POCl_3$. Leitet man aber mit Dämpfen von $POCl_3$ beladenen HBr durch ein auf 400° bis 500° erhitztes Glasrohr, so können sämtliche Bromsubstitutionsprodukte, nämlich $POCl_2Br$, $POClBr_2$, $POBr_3$ und PBr_5, isoliert werden. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 814; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092). — HJ löst sich in der Kälte in $POCl_3$ und bildet PJ_3 und HPO_3. Möglicherweise bildet sich eine geringe Menge von Oxyjodid, denn bei der Zers. des entstandenen PJ_3 mit k. W. wurde eine geringe Menge kristallinischer gelbgefärbter Blättchen erhalten. A. BESSON. — Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von $POCl_3$ und P_2O_5 im geschlossenen Rohre auf 200° bildet sich nach 36 Stunden eine sehr dickflüssige, durchsichtige Masse, voraussichtlich nach: $P_2O_5 + POCl_3 = 3PO_2Cl$. G. GUSTAVSON (*Ber.* **4**, 853; *J. B.* **1871**, 252). — Vgl. ferner bei $P_7O_{15}Cl_5$ und $P_2O_3Cl_4$. — Wirkt auf H_3PO_4 in der Kälte nicht, in der Wärme nach: $2H_3PO_4 + POCl_3 = 3HPO_3 + 3HCl$, bei Anwendung von wenig $POCl_3$ nach: $5H_3PO_4 + POCl_3 = 3H_4P_2O_7 + 3HCl$; reagiert mit $H_4P_2O_7$ auch in der Wärme nur sehr langsam und unvollständig nach: $2H_4P_2O_7 + POCl_3 = 5HPO_3 + 3HCl$, mit H_3PO_3 nach: $3POCl_3 + 2H_3PO_3 = 3HPO_3 + 2PCl_3 + 3HCl$, mit H_3PO_2 nach: $6H_3PO_2 + 3POCl_3 = 3HPO_3 + 2H_3PO_3 + 4P + 9HCl$. A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] 8, 359; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 380; *J. B.* **1873**, 226; *Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II; *Supplementheft* 104; *J. B.* **1876**, 206). — Beim Erhitzen von $POCl_3$ mit B_2O_3 im geschlossenen Rohre bildet sich $POCl_3,BCl_3$ nach: $B_2O_3 + 2POCl_3 = PBOCl_6 + PBO_4$. GUSTAVSON (*Z. Chem.* 417; *J. B.* **1871**, 250). — Wirkt nicht auf CO_2. SCHIFF; GLADSTONE. — CrO_2Cl_2 entwickelt Cl und bildet H_3PO_4, Cr_2O_3 und $CrCl_3$. CASSELMANN (*Ann.* **98**, 213; *J. prakt. Chem.* **69**, 19; *C.-B.* **1856**, 545; *J. B.* **1856**, 281). — Reagiert mit As_2O_3 bei 160° nicht. MICHAELIS.

γ) *Gegen Salze.* — Wird durch Nitrate unter B. des entsprechenden Chlorides, von P_2O_5 und anderen Prodd. zersetzt. Das Verhältnis der beiden im Rückstande verbleibenden Körper, Metallchlorid und P_2O_5, ist für jedes Nitrat stets konstant. E. J. MILLS (*Ber.* **3**, 626; *Chem. N.* **21**, 258; *Phil. Mag.* [4] **40**, 134; *Proc. Roy. Soc.* **18**, 348; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 188; *J. B.* **1870**, 23). — $CaSO_3$ reagiert erst bei 150° nach: $2POCl_3 + 3CaSO_3 = 3SOCl_2 + Ca_3(PO_4)_2$. CARIUS. — Na_2SO_3, $CaSO_3$ und $PbSO_3$ bilden keinesfalls $SOCl_2$ oder ein anderes Oxychlorid des S; die Sulfite bleiben meist unverändert oder werden teilweise nach: $3X_2SO_3 + POCl_3 = 3XCl + X_3PO_4 + 3SO_2$ umgewandelt; wahrscheinlich tritt, wenn absol. trockenes Sulfit und ganz reines $POCl_3$ aufeinander wirken, überhaupt keine Rk. ein. E. DIVERS (*J. Chem. Soc.* **47**, 205; *Ber.* **18**, Ref. 316; *J. B.* **1885**, 361); E. DIVERS u. T. SHIMIDZU (*J. Chem. Soc.* **49**, 533; *J. B.* **1886**, 478). — Wird durch Sulfate nach: $2POCl_3 + 3PbSO_4 = 3SO_2Cl_2 + Pb_3(PO_4)_2$ zersetzt, CARIUS; nach MICHAELIS findet keine Einw. statt. — Wirkt nicht auf Thiosulfate, KRAUT, und nicht auf Ag_3PO_4. SCHIFF. — Vereinigt sich mit

$MgCl_2$, $AlCl_3$ und anderen Metallchloriden, mit $SnCl_4$ schon beim Vermischen. CASSELMANN (s. auch S. 330). — Verbindet sich mit $SbCl_5$ zu $SbCl_5,POCl_3$. R. WEBER (*Pogg.* **125**, 78; *Z. Chem.* **1865**, 439; *J. B.* **1865**, 229). — Läßt man zu gut abgekühltem $KClO_3$ langsam $POCl_3$ tröpfeln, so entweicht ein gelbgrüngefärbtes Gas, welches durch H_2O oder KOH reichlich absorbiert wird und dabei HOCl bzw. KOCl bildet. W. SPRING (*Ber.* **7**, 1584; *J. B.* **1874**, 210). — $POCl_3$ reagiert mit $KClO_3$ nach: $2POCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + 3Cl_2 + KCl$. G. ODDO (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 330; *C.-B.* **1899** I, 1091; *Atti dei Linc.* [5] **10** I, 452; *C.-B.* **1901** II, 159). — Scheidet aus KJ Jod ab. SCHIFF. — Wirkt auf AgCN selbst bei 180° noch nicht ein. H. HÜBNER u. G. WEHRHANE (*Ann.* **128**, (1863) 254; **132**, (1864) 277; *J. B.* **1863**, 309; **1864**, 298). — Bei der Einw. von Ammoniumcarbamat bildet sich kein Phosphortriamid. A. MENTE.

δ) *Gegen NH_3 und PH_3 und deren Verbindungen.* — Bildet mit NH_3 eine feste, weiße Verb. WURTZ. Erwärmt sich bei langsamem Zuleiten von NH_3 und verwandelt sich in eine feste weiße Masse, welche bei Anwendung von vollständig trockenem NH_3 und bei vollständiger Sättigung ein Gemenge von NH_4Cl und in W. unl. Orthophosphorsäuretriamid ist. $POCl_3 + 6NH_3 = PO(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$. H. SCHIFF (*Ann.* **101**, 299; **103**, 168; *J. prakt. Chem.* **71**, 161; **72**, 331; *C.-B.* **1857**, 362 u. 865; *J. B.* **1857**, 98 u. 102). — Bei 0° nimmt $POCl_3$ zunächst 22.15% oder 2 Mol. NH_3 auf, indem sich ein festes Gemenge von Amidophosphoroxychlorid und NH_4Cl bildet nach: $POCl_3 + 2NH_3 = POCl_2(NH_2) + NH_4Cl$; dieses entwickelt nach einigem Stehen wieder den Geruch nach $POCl_3$, nimmt bei gewöhnlicher Temp., schneller bei 100° nochmals 2 Mol. NH_3 auf und geht dadurch in ein Gemenge von Diamidophosphoroxychlorid und NH_4Cl über nach: $POCl_3 + 4NH_3 = POCl(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. Diese nicht unverändert isolierbaren Amidophosphoroxychloride zerfallen α) beim Erhitzen für sich in Phosphornitryl und HCl oder NH_4Cl nach: $POCl_2(NH_2) = NPO + 2HCl$ und $POCl(NH_2)_2 = PNO + NH_4Cl$. — β) Beim Erhitzen mit NH_4Cl, daher auch beim Erhitzen des mit NH_3 gesättigten $POCl_3$ auf 100° bis 220° und Behandeln mit W. unter B. von Triamidopyrophosphorsäure, welche vielleicht aus dem Diamidophosphoroxychlorid entstanden ist: $2POCl(NH_2)_2 + 2H_2O = P_2O_3(OH)(NH_2)_3 + HCl + NH_4Cl$. — γ) Beim Behandeln mit W. unter B von Diamidopyrophosphorsäure und wenig Amidotetraphosphorsäure: $2(NH_2)POCl_2 + 3H_2O = P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2 + 4HCl$ und $2POCl(NH_2)_2 + 3H_2O = P_2O_3(OH)_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. GLADSTONE (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 121; *J. B.* **1849**, 259; *Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 135 u. 353; *Ann.* **76**, (1850) 74; **77**, (1851) 314; *J. B.* **1850**, 282). — Die vollständige Entfernung des Cl und B. von Phosphortriamid gelang GLADSTONE nicht. (Vgl. S. 219 u. 233.) — NH_3 wirkt auf $POCl_3$ nicht unter B. von Phosphortriamid; es reagiert bei 0° unter B. von Diimidodiphosphorsäure, bei 100° unter B. von Diimidodiphosphormonaminsäure. A. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 261; *C.-B.* **1889** I, 157). (Vgl. S. 228 u. ff.) — Reagiert nicht mit PH_3. SCHIFF. GLADSTONE. — $POCl_3$ reagiert mit PH_4Br in der Kälte nicht; beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf gegen 50° bildet sich P_2O nach: $POCl_3 + PH_4Br = 3HCl + HBr + P_2O$. — PH_4J bildet P_2J_4 und das Chlorid der Metaphosphorsäure. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 962; *Compt. rend.* **132**, 1556; *C.-B.* **1901** II, 263).

ε) *Gegen Oxyde, Sulfide und Halogenide.* — $Ba(OH)_2$ zersetzt unvollständig unter B. von $Ba_3(PO_4)_2$. GEUTHER. — Wird durch P_2S_5 beim Erhitzen auf 150° in $PSCl_3$ und P_2O_5 zersetzt. CARIUS (*Ann.* **106**, 326; *J. prakt. Chem.* **74**, 463; *C.-B.* **1858**, 545; *Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, 233; *Rép. chim. pure* **1**, 11; *J. B.* **1858**, 89).

Das bei der von Zischen begleiteten Vereinigung von BCl_3 und $POCl_3$ entstehende Prod. hat die Zus. $POCl_3,BCl_3$. GUSTAVSON (*Z. Chem.* **1871**, 417; *J. B.* **1871**, 250). — BJ_3 reagiert kräftig mit $POCl_3$. MOISSAN (*Compt.

rend. **112**, 717; *Ber.* **24**, Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 860). — $POCl_3$ vereinigt sich mit $MgCl_2$ zu der Verb. $POCl_3,2MgCl_2$. CASSELMANN (*Ann.* **98**, 213; *J. prakt. Chem.* **69**, 19; *C.-B.* **1856**, 545; *J. B.* **1856**, 281). — $AlCl_3$ vereinigt sich mit $POCl_3$ zu der festen Verb. $POCl_3,AlCl_3$. CASSELMANN. — $AlBr_3$ bildet die Verb. $AlBr_3,POCl_3$. E. P. KOHLER (*Am. Chem. J.* **24**, 385; *C.-B.* **1900** II, 1261). — Setzt sich mit $ZnFl_2$ schon in der Kälte unter B. von $ZnCl_2$ und $BOFl_3$ um. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900), S. 184; *Bull. soc. chim.* [3] **4**, 260; *Ber.* **23**, Ref. 681; *C.-B.* **1890** II, 617). — $SnCl_2$ vereinigt sich mit $POCl_3$ zu der festen Verb. $2SnCl_2,POCl_3$. CASSELMANN (*Ann.* **91**, 241; *J. prakt. Chem.* **63**, 316; *Pharm. C.-B.* **1854**, 831; *J. B.* **1854**, 360). — Reagiert mit $PbFl_2$ unter B. von $POFl_3$ und $PbCl_2$. A. GUNTZ (*Compt. rend.* **103**, 58; *J. B.* **1886**, 364).

ζ) *Gegen organische Verbindungen.* — Wirkt auf alkoholfreies $NaOC_2H_5$ nach: $POCl_3 + 3C_2H_5ONa = PO(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$, A. GEUTHER u. F. BROCKHOFF (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 359; *J. prakt. Chem.* [2] **7**, 101; *J. B.* **1873**, 315), auf die Hydrate organischer Säuren weniger lebhaft als PCl_5, bildet damit Chlorverbindungen, HCl und H_3PO_4, bei Abwesenheit von W. und Basen HPO_3 nach: $2CH_3.COOH + POCl_3 = HPO_3 + HCl + 2CH_3.COCl$. BÉCHAMP (*Compt. rend.* **40**, (1855) 944); s. auch RITTER (*Ann.* **95**, (1885) 208); H. SCHIFF (*Ann.* **163**, 229; *J. B.* **1872**, 483); KANONNIKOW (*Ber.* **7**, 1650; *J. B.* **1874**, 546). — Salze organischer Säuren bilden entweder Phosphate und das Chlorid oder bei mehr Salz das Anhydrid der angewandten Säure. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, 285 und 311; *Ann.* **87**, 57 und 149; *Compt. rend.* **36**, 505; *J. prakt. Chem.* **61**, (1854) 290; *Pharm. C.-B.* **1853**, 273; *J. B.* **1852**, 442). Nach GERHARDT: $3CH_3.COONa + POCl_3 = Na_3PO_4 + 3CH_3.COCl$ und $6CH_3.COONa + POCl_3 = Na_3PO_4 + 3NaCl + 3(CH_3.CO)_2O$; nach GEUTHER (*Ann.* **123**, (1862) 113; *J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 252; *Z. Chem.* **1862**, 472; *C.-B.* **1862**, 803; *J. B.* **1862**, 234), da nicht Orthophosphat, sondern Metaphosphat entsteht: $3CH_3.COONa + POCl_3 = CH_3.COCl + (CH_3.CO)_2O + 2NaCl + NaPO_3$, und $4CH_3.COONa + POCl_3 = 2(CH_3.CO)_2O + 3NaCl + NaPO_3$; nach BÉCHAMP u. SAINT-PIERRE (*Compt. rend.* **55**, (1862) 58; *J. prakt. Chem.* **88**, (1863) 81; *Rép. chim. pure* **4**, (1862) 330; *C.-B.* **1862**, 801; *Z. Chem.* **1862**, 471; *J. B.* **1862**, 55) entsteht wenigstens bei der Einw. von Silberacetat P_2O_5 nach: $3CH_3.COOAg + 2POCl_3 = 3CH_3.COCl + 3AgCl + P_2O_5$. — Weiteres vgl. Handbücher der organischen Chemie.

e) *Konstitution.* — Aus der Synthese von $POCl_3$ aus dem Chlorid der äthylphosphorigen Säure und Cl ist auf die rationelle Formel: $P\begin{cases}OCl\\Cl\\Cl\end{cases}$ zu schließen. WICHELHAUS (*Z. Chem.* **1867**, 321; *J. B.* **1867**, 149; *Ann. Suppl.* **6**, 257; *C.-B.* **1868**, 1012; *J. B.* **1868**, 148). — Aus den chemischen Eigenschaften läßt sich die Formel $P(OCl)(Cl_2)$ durchaus nicht ableiten. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 242; *J. B.* **1870**, 276). — Auf Grund des spez. Vol. kommt dem Prod., da es dreiwertigen P enthält, die obige Konstitutionsformel zu. T. E. THORPE (*Ber.* **8**, (1875) 331). Vgl. auch W. RAMSAY (*Ber.* **13**, (1880) 2147). — Bei der Einw. von Metallen auf $POCl_3$ (s. S. 331) läßt sich eine Verschiedenheit der drei Chloratome im $POCl_3$ nicht konstatieren. REINITZER u. GOLDSCHMIDT. — $POCl_3$ existiert in zwei isomeren Formen, von denen das gewöhnliche die Formel $P\begin{matrix}=O\\\equiv Cl_3\end{matrix}$, das zweite als Derivat des dreiwertigen P die Formel $P\begin{cases}Cl_2\\OCl\end{cases}$ haben würde. A. MICHAELIS u. W. LA COSTE (*Ber.* **18**, 2118; *J. B.* **1885**, 26). Das aus P_4O_6 und Cl dargestellte $POCl_3$ besitzt genau dieselben physikalischen Eigenschaften wie das aus PCl_5 und P_2O_5 dargestellte, so daß zwei Isomere nicht bestehen. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON. Die Schwerpunkte der drei Chloratome liegen an den Ecken eines gleichseitigen Dreieckes; denkt man sich durch den Mittelpunkt dieses Dreieckes senkrecht zu seiner Ebene eine gerade Linie gezogen, so liegen das Phosphor- und Sauerstoffatom auf dieser Linie. Ob das Phosphoratom in derselben Ebene liegt wie die drei Chloratome, läßt sich nicht entscheiden. R. M. CAVEN (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 26; *C.-B.* **1901** I, 687; *J. Chem. Soc.* **81**, 1362; *C.-B.* **1902** II, 1197). — S. auch A. W. CRONANDER (*Ber.* **4**, 752; *J. B.* **1871**, 250).

f) *Analytisches.* — Unterscheidung von $POCl_3$ und PCl_3: Zur Unterscheidung, ob eine Fl. PCl_3 oder $POCl_3$ ist, bringt man in eine trockene Glasröhre etwas Zinkpulver und gibt einige Tropfen der zu untersuchenden Fl. darauf, so daß diese im Überschusse vorhanden ist. PCl_3 ist ohne wahrnehmbare Einw., mit $POCl_3$ entsteht dagegen sofort lebhafte Rk. und das grau gefärbte Pulver nimmt zuletzt infolge der B. von P_4O eine gelbe Farbe an. Setzt man unter Umschütteln etwas W. hinzu, so löst sich das Zn auf und gibt, falls PCl_3 vorliegt, eine fast klare Lsg.; falls $POCl_3$ vorhanden ist, bleibt P_4O zurück und tritt nun um so deutlicher hervor. Man kann auch umgekehrt verfahren und auf überschüssiges Zn einen oder zwei Tropfen der zu untersuchenden Fl. fallen lassen; auf Zusatz von W. entwickelt sich selbstentzündlicher PH_3, wenn die Fl. $POCl_3$ war, mit PCl_3 bleibt dagegen die Erscheinung aus. G. Denigès (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 787; *C.-B.* **1890** I, 377).

	Berechnet von Gladstone		Gladstone	Berechnet von Wurtz	Wurtz				Cahours
P	32.0	20.71	20.42	20.7	20.0	20.5			20.12
O	16.0	10.36		10.5					
3Cl	106.5	68.93	69.80	68.8			69.0	68.9	68.43
$POCl_3$	155.5	100.00		100.0					

		E. Dervin	Berechnet von T. E. Thorpe	Remsen	G. Oddo	T. E. Thorpe	
P	20.19	20.30					
O	10.43	10.77 (a. d. Diff.)					
3Cl	69.38	68.98	Cl 69.36	67.41	69.43	69.37	69.39
$POCl_3$	100.00	100.05					

Gladstone (*Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 137; *Ann.* **76**, (1850) 74; *Pharm. C.-B.* **1851**, 65; *Compt. chim.* **1850**, 382; *J. B.* **1850**, 282).

PHOSPHOR, CHLOR UND STICKSTOFF.

A. *Allgemeines.* a) *Ältere Arbeiten.* — Durch Einw. von gasförmigem NH_3 auf PCl_5 erhielten Liebig u. Wöhler (*Ann.* **11**, (1834) 146) das von ihnen als *Chlorphosphorstickstoff* bezeichnete Prod., welchem die Zus. $P_3N_2Cl_5$ gegeben wurde. Gladstone (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, (1850) 121) beschrieb die Darst. aus PCl_5 und NH_4Cl und behielt diese Formel bei, während später Laurent (*Compt. rend.* **31**, (1850) 356) und Gerhardt (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 204) aus theoretischen Gründen diejenige $PNCl_2$ aufstellten. Gladstone u. Holmes (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, (1864) 225) zeigten auf Grund von Dampfdichtebestimmungen, daß der Körper die dreifache Molekulargröße besitzt, also $P_3N_3Cl_6$ zu formulieren sei, was von Wichelhaus (*Ber.* **3**, (1870) 163) betätigt wurde. — Über weitere ältere Angaben vgl. bei B).

b) *Untersuchungen von* Stokes. α) *Allgemeine Angaben.* — Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Amide der Phosphorsäure (vgl. S. 235) untersuchte Stokes (*Ber.* **28**, 437; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000; *Am. Chem. J.* **19**, (1897) 782; *C.-B.* **1898** I, 13) den Verlauf der Rk. zwischen PCl_5 und NH_4Cl genauer und konnte aus dem Prod. derselben neben $P_3N_3Cl_6$ zunächst noch das — gleichfalls feste — $P_4N_4Cl_8$ isolieren. Außerdem gewann er aber noch in geringer Menge ein Öl von derselben empirischen Zus., in welchem er noch höhere Homologe der Reihe $(PNCl_2)_x$ vermutete.

Die Isolierung dieser gelang ihm, als er die Einw. von PCl_5 auf NH_4Cl nicht im offenen Gefäß, sondern im geschlossenen Rohr vornahm und das Prod. der Rk. in weiter unten beschriebener Weise fraktioniert destillierte.

Nach der einen bzw. anderen Methode wurden die folgenden Körper isoliert:

		Schmp.	Sdp. bei 13 mm	Sdp. bei 760 mm
Triphosphornitrilchlorid	$(PNCl_2)_3$	114°	127°	265.2°
Tetraphosphornitrilchlorid	$(PNCl_2)_4$	123.5°	188°	328.5°
Pentaphosphornitrilchlorid	$(PNCl_2)_5$	40.5°—41°	223°—224.3°	Polymerisieren sich
Hexaphosphornitrilchlorid	$(PNCl_2)_6$	91°	261°—263°	
Heptaphosphornitrilchlorid	$(PNCl_2)_7$	Bei —18° flüssig	289°—294°	
Polyphosphornitrilchlorid	$(PNCl_2)_x$	Unterhalb Rotglut	Depolymerisiert sich bei der Destillation	

Außerdem wurde ein flüssiger Rückstand von derselben empirischen Zus. und einem annähernden, mittleren Mol.-Gew. $(PNCl_2)_{11}$, das sogenannte ölige Phosphornitrilchlorid und eine geringe Menge einer nicht zu der Reihe gehörenden Verb. $P_6N_7Cl_9$ erhalten.

Die fünf erstgenannten Phosphornitrilchloride können durch Erhitzen in das „Polyphosphornitrilchlorid", eine kautschukähnliche Masse von hohem Mol.-Gew., verwandelt werden, welches durch Dest. bei höherer Temp. in eine Mischung der niederen Homologen zurückverwandelt wird. Diese können wieder durch passende Mittel getrennt werden. Demnach kann jedes Glied der Reihe lediglich durch Erhitzen und Dest. in ein anderes verwandelt werden. Die Polymerisierung beginnt langsam aber wahrnehmbar bei 250° und verläuft augenblicklich bei 350°. Die Entpolymerisierung tritt bei Temp. oberhalb 350° ein und vollzieht sich schnell bei beginnender Rotglut. — Lediglich $P_3N_3Cl_6$ kann bei gewöhnlichem Druck ohne beträchtliche Polymerisierung in größerer Menge destilliert werden, polymerisiert sich aber gleichfalls vollständig bei andauerndem Kochen. $P_4N_4Cl_8$ polymerisiert sich bei 760 mm Druck beim Sdp., kann aber, ebenso wie $P_5N_5Cl_{10}$ und $P_6N_6Cl_{12}$, bei 13 mm Druck leicht destilliert werden. $P_7N_7Cl_{14}$ erleidet selbst unter diesen Umständen wahrnehmbare Polymerisierung, kann also nur in geringer Menge isoliert werden.

Diese Neigung zur Polymerisierung erschwert die Trennung der einzelnen Glieder ungemein. Schon ein geringer Gehalt an der Polyverbindung bringt die Schmelze der anderen Chloride zum Verdicken oder Gelatinieren, was besonders unangenehm ist, da bei fortgesetzter fraktionierter Dest. der höheren Glieder die B. jenes immer eintritt. Da es aber durch W. leichter als die niederen Glieder angegriffen wird, unterbricht man, sobald das Eintreten der Polymerisation beobachtet wird, die Dest. und erhitzt den Rückstand einige Zeit mit W., worauf das sich abscheidende Öl von neuem fraktioniert werden kann.

β) *Methode der Gewinnung der einzelnen Glieder.* — 200 g einer Mischung von 1 T. PCl_5 und 2 T. NH_4Cl (nicht mehr, weil sonst die Ausbeute fällt), welche nicht sehr innig zu sein braucht, werden in einer zu ein Drittel mit ihr gefüllten Retorte schnell erhitzt. Dieselbe ist mit einer mit W. gefüllten Vorlage und ein oder zwei mit W. beschickten Waschflaschen verbunden, welche letztere dazu dienen, kleine Anteile des mit den HCl-Dämpfen entweichenden Destillates zu kondensieren. Nachdem die Zers. etwa zur Hälfte beendet ist, rührt man den gebildeten harten Kuchen von Phospham und Ammoniumsalz gut durch, weil andernfalls, infolge der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des ersteren, die Retorte leicht durch-

schmilzt. Darauf wird das Erhitzen, jedoch nicht zu lange, fortgesetzt, weil im letzten Falle das sublimierende NH_4Cl leicht mit den im Retortenhals kondensierten Chloriden reagiert. Nach dem Abkühlen kratzt man den Hals der Retorte aus und entfernt das noch Anhaftende durch Durchspülen von h. W.

Das mit h. W. gewaschene Destillat ist eine Mischung verschiedener Chloride, von der etwa die Hälfte gegen k. W. gänzlich beständig ist, aber im Dampfstrom zersetzt wird. Hierbei setzt sich fast die Gesamtmenge des $P_3N_3Cl_6$ als harte Kruste in der Vorlage ab, doch wird die Dest. nur solange fortgesetzt, als dasselbe reichlich übergeht, und unterbrochen, sobald lange Nadeln von $P_4N_4Cl_8$ auftreten. In dem Destillierapparat bleiben zurück: eine stark saure Fl., etwas feste Substanz, die teils aus Phospham, teils aus Ammoniumtetrametaphosphimat, $P_4N_4O_8H_6(NH_4)_2$, vgl. S. 239, besteht und eine beträchtliche Menge eines Öls. Letzteres erstarrt beim Abkühlen zu einem kristallischen Kuchen von $P_4N_4Cl_8$, der mit einem Öl von derselben empirischen Zus. durchtränkt ist. Das aus $P_3N_3Cl_6$ mit etwa 5% $P_4N_4Cl_8$ bestehende erste Destillat wird getrocknet und wiederholt aus Benzol umkristallisiert. (Dieses Lösungsmittel empfiehlt sich am meisten, da in Anwesenheit desselben W. kaum auf die Chloride einwirkt, während bei Benutzung von Ae. das W. lebhaft reagiert). Nach drei oder vier Umkristallisationen ist $P_3N_3Cl_6$ rein. Die $P_4N_4Cl_8$ enthaltenden Mutterlaugen werden verdampft und der verbleibende Rückstand, mit demjenigen von der ersten Destillation vereinigt, einer erneuten Destillation im Dampfstrom unterworfen. Der nun erhaltene Rückstand wird mit W. ausgezogen, wobei der größte Teil des öligen Chlorides mit durch das Filter geht. Aus dem getrockneten Gemenge wird nunmehr das $P_4N_4Cl_8$ mit C_6H_6 ausgezogen und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus demselben gereinigt. Der beim Extrahieren verbleibende Rückstand besteht aus in NH_3 unl. amorphen Substanzen und darin l. Ammoniumtetrametaphosphimat. Die Ausbeute an reinen Chloriden (verarbeitet wurden 9 kg PCl_5 in Anteilen) war 6.9% vom PCl_5 an $P_3N_3Cl_6$ und 0.76% an $P_4N_4Cl_8$ (0.42% aus dem Rückstand und 0.34% aus der Dampfdestillation), d. h. 12.4% und 1.4% der theoretischen Menge. Ein kleiner Teil des letzteren wird ferner bei der Destillation zersetzt bzw. in Tetrametaphosphimsäure verwandelt. Die Ausbeute an öligem Chlorid beträgt annähernd 1% des PCl_5. Stokes (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 279).

Um größere Mengen des letzteren zu erhalten, nimmt man die Umsetzung zwischen PCl_5 und NH_4Cl, welche nach $PCl_5 + NH_4Cl = PNCl_2 + 4HCl$ verläuft, im zugeschmolzenen Rohre vor. Man verwendet eine Mischung von 4 T. vollkommen trocknem PCl_5 und 1 T. NH_4Cl, welche nicht sehr innig zu sein braucht, füllt mit 125 g derselben ein in etwa 10 cm Entfernung vom oberen Ende mit einer Verengung versehenes Rohr möglichst vollständig bis zur Verengung an, erhitzt vorsichtig bis auf 150°, bei welcher Temp. die Rk. beginnt und die HCl (etwa 55% der Mischung) frei wird. Nach dem Abkühlen auf 100° bläst man dieselbe (im Ofen!) ab, schmilzt wieder zu und wiederholt die Operation mehrfach unter jedesmaliger Steigerung der Temp. um 1° bis 2°. Hat die Entw. der HCl nachgelassen und bleibt der Hauptteil des Rohrinhaltes in der Wärme fl., so steigert man die Temp. auf 200° oder höher, bis nur noch wenig oder gar kein Gas mehr abgegeben wird. Die Ausbeute beträgt etwa 50 g an Chloriden. — Nach dem Abkühlen wird das obere Ende des Rohres abwärts gebogen, der Rohrinhalt, welcher aus einer butterähnlichen, dicken, gelben mit feinen Prismen und Platten durchsetzten Fl. besteht, durch vorsichtiges Erhitzen, zuletzt auf Rotglut, aus dem Rohr herausdestilliert, wobei

unbeträchtliche Mengen eines schwammigen, schwarzen Rückstandes, von Verunreinigungen herrührend, zurückbleiben.

Man schmilzt das Destillat, welches aus einer mit einem gelben Öl durchtränkten kristallinischen Masse besteht und 95% der Theorie an Phosphornitrilchloriden, etwas $P_6N_7Cl_9$, PCl_5 und Stoffe unbekannter Natur enthält, und gießt es zur Entfernung des PCl_5 in k. W., worauf man das Ganze unter Durchblasen von Luft zwecks Mischung etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf läßt man die Nitrilchloride sich unter dem h. W. absetzen und zieht sie mit einer geeigneten Vorrichtung unter demselben ab, indem man mit h. W. nachwäscht.

Das Prod. wird unter Benutzung eines Anschütz-Kolbens bei 200° und 13 bis 15 mm destilliert. Der Rückstand (I) wird vorläufig beiseite gestellt. Das Destillat, etwa 70%, besteht hauptsächlich aus $P_3N_3Cl_6$ und $P_4N_4Cl_6$. — Statt diese Stoffe, wie oben beschrieben, durch Erhitzen im Dampfstrom zu trennen, kann man dies auch durch fraktionierte Dest. im Vakuum mit darauf folgender Kristallisation aus C_6H_6 bewirken, was sich mehr empfiehlt.

Will man das Gemenge in die höheren Homologen verwandeln, so erhitzt man dasselbe im schräg aufrecht gestellten, vorn nach unten gebogenem Verbrennungsrohr so lange, bis die, zunächst dick gewordene Fl. schließlich in eine feste durchsichtige Masse, die wenig oder gar keine Fl. mehr enthält, verwandelt wird. Hierauf verbindet man mit einer Vorlage, evakuiert und erhitzt von vorn nach hinten zur beginnenden Rotglut, wobei Depolymerisierung eintritt. Das erhaltene Destillat gleicht vollständig dem zuerst erhaltenen, enthält aber kein PCl_5 und $P_6N_7Cl_9$ und wird nun, wie erörtert, destilliert, vorher aber nicht mit h. W. gewaschen. So läßt sich schließlich die Totalmenge des Materials in ein Gemenge von Homologen, die höher, als $P_4N_4Cl_8$ sind, verwandeln.

Die mit dem Rückstand I) vereinigten, über 200° siedenden Anteile werden nun bei 13 bis 15 mm im Anschütz-Kolben fraktioniert destilliert. Die Polymerisationstemperatur der ersten Destillation liegt in der Regel bei 270°, steigt aber bei späteren Destillationen mit zunehmender Reinheit. Tritt die, an der Verdickung der Fl. zu erkennende Polymerisierung ein, so unterbricht man die Dest., erhitzt die Masse unter öfterem Umrühren mit W. auf dem Wasserbade, bis sie vollständig flüssig ist, trennt das Öl von der wss. Schicht im Scheidetrichter und fährt mit der Dest. fort, wobei man nicht über 370° hinausgeht (vgl. oben). Nach 8 bis 10 Destillationen werden drei Hauptfraktionen erhalten, die getrennt weiter verarbeitet werden. $P_5N_5Cl_{10}$ wird am besten möglichst in der ersten Fraktion konzentriert, auch $P_7N_7Cl_{14}$ kann nur durch Fraktionieren gewonnen werden, wobei jedoch, da beim Sdp. die Polymerisation sehr groß ist, schlechte Ausbeuten erhalten werden; die schließliche Reinigung von $P_6N_6Cl_{12}$ wird durch wiederholte Umkristallisation aus C_6H_6, welche mit einer Behandlung mit Gasolin zur Entfernung des $P_6N_7Cl_9$ verbunden wird, bewirkt. Letzteres begleitet stets $P_6N_6Cl_{12}$ und können beide nicht durch Fraktionieren getrennt werden. Nach dieser Methode werden 225 g $P_5N_5Cl_{10}$, 110 g $P_6N_6Cl_{12}$, 10 g $P_7N_7Cl_{14}$ und 5 g $P_6N_7Cl_9$ erhalten.

Um das $P_6N_7Cl_9$ vorher zum größten Teil aus dem Rückstand I) zu entfernen, läßt man ihn ein bis zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, saugt die Kristalle im Goochtiegel ab, kühlt das Filtrat ein oder zwei Tage, saugt nochmals ausgeschiedene Kristalle unter Eiskühlung wieder ab und destilliert die vereinigten Kristallausscheidungen bei 240° und 13 mm, wobei der größte Teil des $P_5N_5Cl_{10}$ übergeht. Der aus $P_6N_6Cl_{12}$, dem geringen Anteil an $P_6N_7Cl_9$ und anhaftenden öligen Chlorid bestehende Rückstand wird durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht und die Masse mehrmals mit kleinen Mengen von Gasolin (Sdp. 50° bis 80°) extrahiert. Die erhaltene Lsg. wird mit den anderen Rückständen aufgearbeitet, der verbliebene, nicht vom Gasolin gelöste Teil mit C_6H_6 gekocht, wodurch $P_6N_7Cl_9$

gelöst wird, welches beim Konzentrieren und Abkühlen auskristallisiert. STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 785).

c) *Konstitution der Phosphornitrilchloride.* — WICHELHAUS gab für $P_3N_3Cl_6$ die Formel

N—PCl_2

Cl_2P—N⟨⟩N—PCl_2

Nach H. N. STOKES (*Ber.* **28**, (1895) 437; *C.-B.* **1895** I, 821); *Am. Chem. J.* **17**, (1895) 275; *C.-B.* **1895** I, 1000) muß dasselbe als Chlorid der Trimetaphosphimsäure (vgl. S. 236 und ff.) angesehen werden. — Es ist anzunehmen, daß die Phosphoratome durch Stickstoffatome miteinander verbunden sind, da bei der Zers. reduzierende Phosphorverbindungen oder N_2H_4 entstehen müßten, wenn P an P oder N an N gebunden wäre. Das Cl muß an P gebunden sein, weil sonst NH_2OH unter der Zersetzungsproduktion auftreten müßte. Daß es 3 Chloratome enthält, geht aus der B. der Trimetaphosphimsäure hervor. Die einfachste Auffassung der Konstitution ist die Annahme eines sechsgliedrigen Ringes (I). H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* 18, 629; *C.-B.* **1896** II, 965). $P_4N_4Cl_8$ muß als Chlorid der Tetrametaphosphimsäure (vgl. S. 238) angesehen werden. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 437; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000). Die Konstitution ist wahrscheinlich durch II) auszudrücken. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 780; *C.-B.* **1897** I, 14).

I. Ring: PCl_2 (oben), N, N, Cl_2P, PCl_2, N (unten)

II. Ring: Cl_2 P=N, N, PCl_2, ‖, ‖, Cl_2P, N, N=P Cl_2

B. $P_3N_3Cl_6$. *Triphosphornitrilchlorid.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Neben anderen Prodd. (s. S. 206, 216, 320) bei der Einw. von NH_3 oder NH_4Cl auf PCl_5: man sättigt PCl_5 mit NH_3-Gas, welches nicht getrocknet zu sein braucht, zersetzt die entstandene weiße M. mit W. und destilliert, wobei $N_3P_3Cl_6$ mit den Wasserdämpfen übergeht und in der Vorlage kristallisiert. LIEBIG u. WÖHLER (*Ann.* **11**, (1834) 148). Die Kristalle werden durch Umkristallisieren aus w. Äther, LIEBIG u. WÖHLER, gereinigt. — Vollkommen rein und schön kristallisiert wird die Substanz nur durch Sublimation erhalten. WICHELHAUS (*Ber.* **3**, 163; *Z. Chem.* **1870**, 506; *C.-B.* **1870**, 196; *J. B.* **1870**, 283). — Man verwandelt PCl_3 durch Einleiten von Cl in PCl_5, verdrängt das überschüssige Cl durch trockene Luft und sättigt das PCl_5 bei 0° mit trockenem NH_3-Gase. Die erhaltene M. wird im Ölbade unter vermindertem Drucke destilliert; das Sublimat wird mit W. von einer geringen Menge mitübergegangenem PCl_5 befreit. A. BESSON (*Compt. rend.* **114**, 1480; *Ber.* **25**, Ref. 663; *C.-B.* **1892** II, 203). — 2. Man leitet PCl_5-Dampf über bis zum Verdampfen erhitztes NH_4Cl, LIEBIG u. WÖHLER, oder erhitzt ein Gemenge von 1 T. PCl_5 mit 2 T. NH_4Cl im Kolben mit Vorlage. GLADSTONE (*Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 137; *Ann.* **76**, (1850) 74; *Pharm. C.-B.* **1851**, 65; *Compt. chim.* **1850**, 382; *J. B.* **1850**, 282); WICHELHAUS; A. W. HOFMANN (*Ber.* **17**, 1909; *J. B.* **1884**, 364); W. COULDRIDGE (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 399); H. N. STOKES, vgl. oben unter A). So werden 6% des Chlorids an $N_3P_3Cl_6$ erhalten. GLADSTONE. Die Ausbeuten sind sehr gering. WICHELHAUS; A. W. HOFMANN. Aus 100 g PCl_5 und 200 g NH_4Cl werden 10 g $P_3N_3Cl_6$ erhalten, während sich nach: $3PCl_5 + 3NH_3 = P_3N_3Cl_6 + 9HCl$ eine Ausbeute von 41 g berechnet; die geringe Ausbeute ist durch die gleichzeitige B. von Phospham bedingt. COULDRIDGE. — Zur Reinigung wird das so erhaltene Prod. mit W. gewaschen und mit Wasserdampf übergetrieben. A. W. HOFMANN. — Man trocknet das mit W. gewaschene Rohprodukt und sublimiert oder destilliert es von neuem unter vermindertem Drucke. BESSON u. ROSSET (*Compt. rend.* **143**, 37; *C.-B.* **1906** IIa, 586). — 3. Man erhitzt ein inniges Gemenge von PCl_5 mit Mercuriamidochlorid, $HgNH_2Cl$, und reinigt das Sublimat durch Waschen mit W., Umkristallisieren aus Ae, $CHCl_3$ oder CS_2. GLADSTONE u.

Holmes (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, (1864) 225; *Chem. N.* **9**, (1864) 260; *J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 340; *Ann. Chim. Phys.* [4] **3**, (1864) 465; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 113; *J. B.* **1864**, 148). — Man erhitzt $PCl_5,8NH_3$ unter etwa 5 cm Druck langsam auf 175° bis 200° und sublimiert die sich verflüchtigenden Kristalle noch einmal im Vakuum um. A. Besson (*Compt. rend.* **114**, 1264; *Ber.* **25**, Ref. 561; *C.-B.* **1892** II, 150).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Wasserhelle dünne, sechsseitige Tafeln. Liebig u. Wöhler. Sehr glänzende Kristalle, deren Dämpfe aromatisch riechen. A. Besson (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1264). Weißer, sich fettig anfühlender Körper von brenzligem Geruche. Besson u. Rosset. — Der Dampf verursacht nach Einatmen größerer Mengen lebhafte Atembeschwerden. Stokes (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 275). — Spröde, leicht zu pulvern; wird von W. nicht benetzt. Gladstone. — Rhombisch. Miller; P. Groth (*Ber.* **3**, (1870) 163; *Chem. Krist.* I, (**1906**) 289). a : b : c = 0.4417 : 1 : 1.8165. Durch Sublimation erhaltene dünne, sechsseitige Täfelchen nach: c{001}, begrenzt von m{110} und b{010}, selten q{011}. m : b = (110) : (010) = *66°10′; q : b = (011) : (010) = *28°50′; durch c{001} kein Achsenbild sichtbar. Groth. Ältere Messungen von Miller. — Das geschmolzene Prod. ist leichter als H_2O. Gladstone. — D. 1.98. Gladstone u. Holmes. — Schmp. 110°, Gladstone; unter 100°, Liebig u. Wöhler; 114°, Wichelhaus; schmilzt bei 106° zu einer wasserhellen Flüssigkeit. A. Besson. Schmp. 114° (korr.). Stokes. — Sdp. 240°, Gladstone; 250° bis 260°, Wichelhaus; 256.5° (bei 760 mm), 183.8° (bei 100 mm), 127° (bei 13 mm) korr. Stokes. — DD.: ber. 12.05, Wichelhaus; 11.9694, Kraut; 12.01. Stokes. Gef. 12.06, Liebig u. Wöhler; 12.21, Gladstone u. Holmes; 12.7 und 12.6, Wichelhaus; bei 360° in trockenem H nach Victor Meyer 12.35. Stokes. — Bei der zur Bestimmung nötigen Temp. verharzt ein kleiner Teil. Liebig u. Wöhler. — Löst sich nicht in W., wird aber dadurch allmählich unter B. von Diamidopyrophosphorsäure (s. S. 229) zersetzt. — A., besonders Ae., $CHCl_3$, CS_2, C_6H_6 und Terpentinöl lösen; A. und Ae. (selbst wasserfreier Äther, Wichelhaus) reagieren allmählich unter B. von HCl und Diamidopyrophosphorsäureester. Gladstone. — Nahezu unl. in W.; l. in organischen Lösungsmitteln, sowie in $POCl_3$, fl. SO_2 und NO_2. Besson u. Rosset. — Bei 20° lösen 100 T. C_6H_6 57.4 T., 100 T. Ae. 46.5 T. $P_3N_3Cl_6$. Stokes.

c) *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Elemente.* — H in statu nascendi entwickelt PH_3. Wichelhaus. Kann im H-Strome, ohne Zers. zu erleiden, sublimiert werden. Gladstone. — Ozonisierter O ist bei gewöhnlicher Temp. ohne Einw.; wird jedoch N-haltiger O ozonisiert, so reagieren die gleichzeitig entstehenden Sauerstoffverbindungen des N mit $P_3N_3Cl_6$ unter B. eines festen, braungelb gefärbten, seiner Zus. nach nicht bekannten Prod. Besson u. Rosset. — J wirkt nicht ein. Gladstone. — Wird der Dampf über glühendes Fe geleitet, so entsteht N und eine kristallinische Masse, aus welcher Wasser $FeCl_2$ auszieht und schwarzes, pulveriges Eisenphosphid zurückläßt. Liebig u. Wöhler. Metallisches Ag bildet beim Erhitzen mit $P_3N_3Cl_6$ einen in HNO_3 und NH_3 unl. Körper, AgCl und ein in W. l. Sublimat. Auch in Ae. gel. wird es durch Ag zersetzt. Gladstone.

β) *Gegen Wasser, Säuren, Alkalien, Oxyde und Salze.* — Läßt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Wichelhaus; A. W. Hofmann; Stokes. — Wird durch W. in der Kälte langsam, unter Druck bei 150° bis 200° schnell nach: $P_3N_3Cl_6 + 12H_2O = 6HCl + 3H_3PO_4 + 3NH_3$ zersetzt. Besson u. Rosset. — Rauchende HNO_3 oxydiert beim Erwärmen. Gladstone. — Wird durch sd. W., Säuren oder wss. Alkalilaugen und durch Ae. allein nicht angegriffen; schüttelt man

aber die ätherische Lsg. ununterbrochen viele Stunden mit W., so entsteht zunächst das gut kristallisierende Chlorhydrin $P_3N_3Cl_4(OH_2)$. — Ll. in Eisessig; die Lsg. gibt mit Zinkstaub Phosphorwasserstoff. — Ll. in konz. H_2SO_4; beim Kochen damit tritt zwar eine teilweise Zers. ein, doch sublimiert der größte Teil unzersetzt. H. N. Stokes. — Kann in H_2S unverändert sublimiert werden. Gladstone. — Scheint mit SO_3 in der Kälte eine fl. Additionsverbindung zu bilden; bei 150° tritt Rk. unter B. von N, Cl, SO_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 und einer glasigen, in W. l. Masse, welche P, Cl, S und O enthält. Besson u. Rosset. — Wss. Säuren und Alkalien reagieren auch beim Erhitzen nicht, Liebig u. Wöhler; aber alkoh. NH_3, KOH, NaOH und alkoh. Metallsalzlösungen bilden Metallchloride und Diamidopyrophosphate. Gladstone. — Alkoh. Lsg. von $AgNO_3$ fällt sogleich AgCl. Gladstone. — Schüttelt man die ätherische Lsg. von $P_3N_3Cl_6$ mit wss. NH_3, so wird das kristallinische Chloramid $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ in großen Mengen gebildet. H. N. Stokes. — Addiert in der Kälte zwischen 2 und 3 Mol. NO_2 zu einer in Nadeln kristallisierenden Verb., welche jedoch nur kurze Zeit in einer Atm. von NO_2 beständig ist. Bei der Einw. von NO_2 im Rohre bei 200° bis 250° bilden sich an Gasen: N, N_2O und Cl, an fl. Prodd.: NOCl und NO_2Cl, an festen Prodd. $2P_2O_5,NO_2$ (s. S. 215). Die Rk. verläuft, abgesehen von der Komplexität des $P_3N_3Cl_6$ und einigen Nebenprodukten, nach: $2P_3N_3Cl_6 + 12NO_2 = 6N_2O + 3NOCl + 3P_2O_5 + 9Cl + 3N$. Besson u. Rosset. — Wird durch Glühen mit CuO oder $PbCrO_4$ unter B. von N und NO_2 zersetzt. Gladstone.

γ) *Gegen organische Verbindungen.* — Einw. auf Amine: A. W. Hofmann; W. Couldridge; auf $Zn(C_2H_5)_2$: W. Couldridge; H. N. Stokes.

	Berechnet von Wichelhaus			Wichelhaus				Besson
P	26.7	26.64	26.4	26.99				26.60
N	12.1				12.7			11.53
Cl	61.2					61.5	61.27	62.50*
$P_3N_3Cl_6$	100.00							100.63

* Besson findet außerdem 0.31 % H. — Ältere Analysen bei Liebig u. Wöhler, sowie Gladstone und Gladstone u. Holmes.

C. $P_4N_4Cl_8$. *Tetraphosphornitrilchlorid.* — S. Allgemeines, S. 337. — Prismen; $D._{24}^{24}$ 2.18, schmilzt bei 123.5° (korr.) (ein Gemenge von gleichen T. $P_3N_3Cl_6$ und $P_4N_4Cl_8$ schmilzt unter 90°) und siedet bei 760 mm Druck bei 328.5° (Hg-Faden ganz im Dampfe). Der Dampf ist bei 360° noch beständig. — Der Geruch ist weniger aromatisch als der des $P_3N_3Cl_6$ und deutlich von diesem zu unterscheiden. — DD. nach Victor Meyer in H bei 360°: 16.03 (ber. 16.20). — Mol.-Gew. in Bzl.: ber. 464, gef. 466—463—467. — Die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen ist sehr gering und diese Eigenschaft kann zur annähernden Trennung des $P_4N_4Cl_8$ von dem leichter flüchtigen $P_3N_3Cl_6$ benutzt werden. Die endgültige Reinigung wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus C_6H_6 bewirkt. (Vgl. unter A)). Bei 20° lösen 100 T. C_6H_6 20.9 T., 100 T. Ae. 12.3 T. $P_4N_4Cl_8$ (vgl. dagegen die Angaben für $P_3N_3Cl_6$). — Heiße konz. H_2SO_4 löst $P_4N_4Cl_8$, gibt beim Kochen viel HCl, läßt aber auch unzersetzte Teile fortsublimieren. — Kann aus Eisessig umkristallisiert werden. Beim Kochen dieser Lsg. mit Zinkstaub bildet sich Phosphorwasserstoff und NH_3. Alkohol verwandelt allmählich in ein Öl, welches durch wss. NH_3 unter B. von Tetrametaphosphimsäure verseift wird. Die Lsg. in Ae. gibt mit wss. NH_3 ebenfalls sehr leicht diese Säure. — Wird von sd. W., Säuren oder wss. Alkalilaugen so gut wie gar nicht angegriffen; schüttelt man aber die ätherische Lsg. ununterbrochen

viele Stunden lang mit W., so tritt Zers. ein; es resultieren zuerst kristallinische Chlorhydrine, welche im Ae. gel. bleiben, endlich jedoch zersetzt werden und Tetrametaphosphimsäure, vgl. S. 237, liefern. Diese Rk. ermöglicht es, weniger als 1 % $P_4N_4Cl_8$ im $P_3N_3Cl_6$ nachzuweisen. H. N. STOKES.

D. $P_5N_5Cl_{10}$. *Pentaphosphornitrilchlorid.* — S. Allgemeines, S. 338. — Das durch fraktionierte Dest. gereinigte Prod. bildet lange, flache Kristalle, welche bei 40.5° bis 41° schmelzen, eine große Neigung zur Überschmelzung haben und unter einem Drucke von 13 mm bei 223 bis 224.3° sieden; beim F. mit Benzol, Ligroin, Ae. und CS_2 in allen Verhältnissen mischbar; verflüssigt sich schon im Dampfe dieser Lösungsmittel. Wird aus der Lsg. in Eisessig durch W. gefällt. — Die Lsg. in Ae. wird durch W. leichter angegriffen als C); h. W. allein ist fast ohne Einw. — Mol.-Gew. in C_6H_6: ber. 579.8, gef. 619—589—583. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 790; *C.-B.* **1898** I, 14).

E. $P_6N_6Cl_{12}$. *Hexaphosphornitrilchlorid.* — S. Allgemeines, S. 338. — Wird aus C_6H_6, in welchem es leichter l. ist als $P_3N_3Cl_6$, in rhombischen Tafeln erhalten. H. N. STOKES. Rhombisch bipyramidal. a:b:c = 0.5482:1:1.757. — Zeigt vorherrschend c{001} und b{010}, ferner m{110}, o{111}, seltener q{011}. — m:b = (110):(010) = *61°16′; q:b = (011):(010) = *40°23′. — Spaltbarkeit nach c{001} vollkommen. — Doppelbrechung positiv; Achsenebene {100}. WIRT TASSIN (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 782; *Z. Kryst.* **31**, (1899) 304); GROTH (*Chem. Kryst.* I, (1906) 289). — Schmilzt bei 91°, zeigt keine Neigung zur Überschmelzung. Sdp. unter 13 mm Druck bei 261° bis 263°, bei 26 mm Druck bei 281° bis 282°. Ll. in Ae., Gasolin, CS_2, weniger leicht und unter Zers. in A. Durch sd. W. wird es kaum angegriffen, an feuchter Luft entwickelt es aber langsam HCl. Beim Schütteln der ätherischen Lsg. mit W. entsteht eine Metaphosphimsäure unter B. syrupöser Chlorhydrine als Zwischenprodukte. — Mol.-Gew. in C_6H_6: ber. 695.8; gef. 673—700—711—718—704. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 791).

F. $P_7N_7Cl_{14}$. *Heptaphosphornitrilchlorid.* — S. Allgemeines, S. 338. — Fast farblose, ziemlich visköse, bei —18° noch nicht erstarrende Fl., welche unter 13 mm Druck bei 289° bis 294° siedet. — Leicht mischbar mit C_6H_6, Ae. und Gasolin und gegen W. sehr beständig. Bei der Dest. unter 13 mm Druck bleibt das ölige Phosphornitrilchlorid zurück. — Mol.-Gew. in C_6H_6: ber. 811.7; gef. 808—802. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 792).

		$P_4N_4Cl_8$ [1] α)	$P_4N_4Cl_8$ [1] β)	$P_5N_5Cl_{10}$ [2]	$P_6N_6Cl_{12}$ [2]	$P_7N_7Cl_{14}$ [2]
P	26.77	26.89	27.00	26.87	26.98	26.57
N	12.11	12.35	12.36	12.05	12.37	12.12
Cl	61.12	61.17	61.28	61.42	60.98	61.28
(PNCl)x	100.00	100.41	100.64	100.34	100.33	99.97

α) und β) von verschiedenen Darstellungen. — P : N : Cl in $P_4N_4Cl_8$ = 1 : 1.01 : 1.99; in $P_5N_5Cl_{10}$ = 1 : 0.99 : 2.00; in $P_6N_6Cl_{12}$ = 1 : 1.01 : 1.98; in $P_7N_7Cl_{14}$ = 1 : 1.01 : 2.02. — [1]) STOKES (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 288); [2]) STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 790, 791, 793).

G. *Öliges Phosphornitrilchlorid.* — Der bei der Darst. erhaltene, bei 370° und 13 mm noch nicht destillierende Rückstand wird mit W. zur Entfernung der festen Phosphornitrilchloride behandelt, filtriert und sorgfältig im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Ist infolge von Verunreinigungen, welche durch Erhitzen mit HNO_3 zerstört werden können, rotbraun gefärbt. Ist fraglos ein Gemenge und weder mit Wasserdämpfen flüchtig, noch wird es von kochendem W. zersetzt. Beim Schütteln der ätherischen Lsg. mit W. entsteht eine wl. kristallisierende Metaphosphimsäure, welche durch

Kochen mit W. in Tetrametaphosphimsäure und Ammoniumphosphat zersetzt wird. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 439; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 290; *C.-B.* **1895** I, 1000). Es ist beständig und mit C_6H_6, Gasolin und Ae. mischbar. Stellt ein Gemenge von Verbb. der Formel $(PNCl_2)x$ dar und entspricht in seinem mittleren Mol.-Gew. der Formel $P_{11}N_{11}Cl_{22}$: in C_6H_6 gef. 1326—1290; ber. 1276. — Bei der Dest. unter 13 mm Druck polymerisiert es sich sofort unter B. des elastischen Polyphosphornitrilchlorides. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 793; *C.-B.* **1898** I, 15).

H. *Polyphosphornitrilchlorid.* $(PNCl_2)_x$. — Aus den niederen Gliedern langsam bei 250°, sehr schnell bei 350° (vgl. oben unter A)). Da die Rk. reversibel ist, kann vollständige Umwandlung nicht erreicht werden (Ausbeute etwa 90%); das nicht Übergeführte besteht nicht nur aus dem Ausgangsmaterial, sondern auch aus anderen Homologen und kann durch wasserfreies C_6H_6 entfernt werden. — Wenn ganz rein, farblos und durchsichtig, in der Regel aber durch Spuren von organischer Substanz gefärbt. — Kautschukähnliche, ungemein elastische Masse, welche mit der Schere geschnitten werden kann. — Unl. in allen neutralen Lösungsmitteln. Absorbiert C_6H_6, schwillt damit zu dem Vielfachen des ursprünglichen Vol. an und bildet eine geleeartige Masse von geringer Kohärenz, die beim Verdunsten des C_6H_6 in den ursprünglichen Zustand zurückkehrt. Ae. wird ähnlich, aber weniger leicht absorbiert, ebenso die übrigen Phosphornitrilchloride. — Heißes W. löst langsam unter Zers. — In sd. verd. NH_3 schwillt es auf, gelatiniert und löst sich schließlich. — Heißes wss. NaOH greift langsamer an, da anscheinend unl. Verbb. gebildet werden. — Über die Depolymerisation vgl. unter A). STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 793).

		STOKES	
		G)	H)
P	26.75	26.79	26.78
N	12.11	12.39	12.27
Cl	61.14	62.00	60.45
(PNCl)x	100.00	101.18	99.50

P : N : Cl in G) = 1 : 1.02 : 2.202; in H) = 1 : 1.01 : 1.98. — H) aus $P_3N_3Cl_6$ im geschlossenen Rohr bei 350° bis 360° erhalten: das elastische durchsichtige Prod. wurde wiederholt mit C_6H_6 extrahiert, über Na getrocknet, das absorbierte C_6H_6 im Vakuum über Paraffin entfernt und der Rückstand schließlich im Vakuum auf 110° erhitzt. STOKES.

J. $P_6N_7Cl_9$. *Nitrilohexaphosphornitrilchlorid.* — Geht bei der Dest. zusammen mit $P_6N_6Cl_{12}$ über, vgl. bei A). — Das durch Kristallisation aus Benzollösung und Fällung dieser Lsg. mit Gasolin von $P_6N_6Cl_{12}$ getrennte Prod. bildet durchsichtige, anscheinend rhombische Prismen, welche bei 237.5° schmelzen und unter 13 mm Druck bei 251° bis 263° sieden. Beim Erhitzen kleiner Mengen verflüchtigt es sich ohne Rückstand, während bei stärkerem Erhitzen im geschlossenen Rohre eine dem Polyphosphornitrilchlorid ähnliche Masse entsteht, welche ihrerseits bei der Dest. niedrigere Homologe liefert. — Wird beim Pulverisieren elektrisch. — Löst sich in 20 T. k. und 5 T. sd. C_6H_6; ll. in CS_2, weniger ll. in Gasolin und A. — Gegen W. fast so beständig wie $P_6N_6Cl_{12}$, wird aber an feuchter Luft langsam angegriffen und von h. verd. NH_3 langsam, schneller auf Zusatz von A. gelöst. — Entsteht nie bei der Polymerisierung oder bei der Depolymerisierung von reinen Phosphornitrilchloriden, sondern ist als ein sekundäres Prod. der Einw. von PCl_5 auf NH_4Cl aufzufassen. — Mol.-Gew. in C_6H_6 gef. 667; ber. 603.5. — H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 793; *C.-B.* **1898** I, 15).

		Stokes
P	30.84	30.74
N	16.29	16.29
Cl	52.87	53.01
$P_6N_7Cl_9$	100.00	100.04

PHOSPHOR, CHLOR, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. *Ammoniakadditionsprodukte von PCl_3 und PCl_5.* — S. auch S. 208, 320.
a) $PCl_3,5NH_3$. — PCl_3 absorbiert 5 Mol. NH_3, H. Rose (*Pogg.* **24**, (1832) 308; **28**, (1833) 529; *Berzelius Jahresber.* **14**, (1835) 94), A. Besson (*Compt. rend.* **111**, (1890) 972; *Ber.* **24**, (1891), Ref. 67; *C.-B.* **1891** I, 253), unter B. einer weißen Verb., welche beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf etwa 200° eine braune Farbe annimmt, aber fast die gleiche Zus. behält. A. Besson.

	Berechnet von A. Besson	H. Rose	Persoz	A. Besson		
P	13.933		67.02	13.606	14.000	
Cl	47.865	47.31		47.995	48.007	
NH_3	38.20		32.98	38.39	38.00	(a. d. Diff.)
$PCl_3,5NH_3$	99.998		100.00	99.991	100.007	

Persoz (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 321) nahm an, daß nur 4 Mol. NH_3 addiert würden.

b) $PCl_5,8NH_3$. — Man löst PCl_5 in der Kälte in CCl_4 und leitet einen langsamen Strom von trockenem NH_3 unter Vermeidung von Temperaturerhöhung ein. — Weiße, amorphe, homogene Masse. — An der Luft unveränderlich; kann ohne Veränderung im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt werden. A. Besson (*Compt. rend.* **111**, (1890) 973; *C.-B.* **1891** I, 253; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 67). — Bei langsamem Erhitzen entweicht NH_3 und bei fortgesetztem Erhitzen bei ungefähr 5 cm Druck sublimieren bei 175° bis 200° Kristalle von $P_3N_3Cl_6$; bei weiterem Erhitzen unter vermindertem Drucke sublimiert bei über 200° NH_4Cl und als Rückstand verbleibt schließlich Phospham. A. Besson (*Compt. rend.* **114**, 1264; *Ber.* **25**, Ref. 561; *C.-B.* **1892** II, 150).

		A. Besson (1)		A. Besson (2)
P	8.99	8.63	8.54	
Cl	51.52	50.98	51.38	
NH_3	39.47	(a. d. Diff.) 40.39	40.08	(direkt) 38.67 . 38.28
$PCl_5,8NH_3$	99.98	100.00	101.00	

(1) A. Besson (*Compt. rend.* **111**, (1890) 973); (2) A. Besson (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1264).

B. *Chloramid des Triphosphornitrilchlorides.* $P_3N_5Cl_4H_4$ bzw. $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$. — Bildet sich in großen Mengen beim Schütteln der ätherischen Lsg. von $P_3N_3Cl_6$ mit wss. 10%iger NH_3. Sobald wenige Tropfen der ätherischen Lsg. beim Verdunsten einen in h. W. vollständig l. Rückstand hinterlassen, ist das Chlorid vollständig umgesetzt. Darauf trocknet man über $CaCl_2$ und läßt freiwillig verdunsten. (Ausbeute etwa 67% der Theorie.) — Kristallinische Nadeln; zeigt in wss. Lsg. einen gewissen Grad der Beständigkeit und kann aus W. umkristallisiert werden. — Ll. in A; die konz. Lsg. wird durch W. gefällt; ll. in Ae; wl. in C_6H_6. — Die wss. Lsg. zeigt keine Rk. mit $AgNO_3$ in der Kälte, erst beim Kochen bildet sich AgCl. Beim Erhitzen der wss. Lsg. mit NH_3 bildet sich NH_4Cl und ein sauer reagierender Syrup. — Verändert sich schon bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erhitzen unter B. von NH_4Cl und — im letzteren

Falle — eines unschmelzbaren weißen Prod. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 437; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 275; *C.-B.* **1895** I, 1000).

	Berechnet	STOKES Gefunden
P	30.12	29.51
N	22.72	21.98
Cl	45.86	44.83

P : N : Cl = 3 : 4.94 : 3.98.

PHOSPHOR, CHLOR, STICKSTOFF, WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF.

A. $P_3N_3Cl_6$, *mit 2 oder 3 Mol.* NO_2. — Vgl. S. 341 oben.

B. $P_3N_3Cl_4(OH)_2$. *Chlorhydrin des Triphosphornitrilchlorides.* — Bildet sich als gut kristallisierendes Prod. zunächst bei der Zers. einer ätherischen Lsg. von $P_3N_3Cl_6$ mit W.: ein Teil $P_3N_3Cl_6$ wird in 10 T. alkoholfreier Ae. gelöst und die Lsg. mit etwa 1/3 ihres Vol. an W. sechs bis acht Stunden geschüttelt. Letzteres enthält dann HCl und Trimetaphosphimsäure, der Ae. das Chlorhydrin und unveränderte Substanz. Man trennt, trocknet die ätherische Lsg. über $CaCl_2$ und destilliert den größten Teil des Ae. im Wasserbade, den Rest bei gewöhnlicher Temp. im Luftstrom ab. Der Rückstand wird zur Entfernung unveränderten Chlorids mit wenig C_6H_6 behandelt und das zurückbleibende Chlorhydrin gut mit CS_2 gewonnen. (Ausbeute etwa 10%, wobei die Hälfte des $P_3N_3Cl_6$ zurückgewonnen wird.) — Weißes, sandiges Pulver, welches aus gut ausgebildetem mkr. Prismen besteht. Swl. in sd. C_6H_6, unl. in Benzin und CS_2. Ll. in A.; in Ae. so ll., daß eine Spur Ätherdampf genügt, es sofort zu verflüssigen. W. löst langsam aber reichlich zu einer Fl., welche HCl und Trimetaphosphimsäure enthält; letztere hleibt bei schnellem Eindampfen auf dem Wasserbade oder im Vakuum als transparenter, ll. Gummi zurück. — Bei gewöhnlicher Temp. an der Luft beständig; beim Erhitzen auf 100° wird unter Bindung von W. Ammoniumsalz gebildet. Hat keinen bestimmten Schmp. und gibt bei schnellem Erhitzen HCl ab unter Zurücklassung eines Gemenges von amorphen Substanzen, deren Löslichkeit in W. eine verschiedene ist. H. N. STOKES (*Ber.* **28**, 437; *C.-B.* **1895** I, 821; *Am. Chem. J.* **17**, 295; *C.-B.* **1895** I, 1000).

	Berechnet	H. STOKES Gefunden 1)	2)	3)
P	29.94		30.00	30.04
N	13.54		13.74	
Cl	45.59	45.38	48.18	48.37

In 2) P : N : Cl = 3 : 3.03 : 4.20; in 3) P : Cl = 3 : 4.23; 1) 2) 3) von verschiedenen Darstellungen; 1) wiederholt aus C_6H_6 umkristallisiert.

PHOSPHOR, CHLOR UND SCHWEFEL (SELEN).

Phosphorsulfochlorid.

Übersicht: A. *Phosphorsulfochloride,* S. 345. — B. $P_2Cl_4SO_2$, S. 350. — C. PS_3NH_4Cl, S. 350. — D. $2PCl_5,SeCl_4$, S. 350.

A. *Phosphorsulfochloride.* a) $PSCl_3$. I. *Bildung.* — 1. Aus PCl_3: a) Durch Erhitzen mit S auf 130°. L. HENRY (*Ber.* **2**, 638; *J. B.* **1869**, 239). — b) Durch Erhitzen mit $SOCl_2$ oder S_2Cl_2 auf 160°, neben PCl_5, im ersteren Falle auch neben $POCl_3$. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 239; *J. B.* **1870**, 280). — 2. Aus PCl_5: a) Durch Zusammenschmelzen mit P_2S_5,

WEBER; T. E. THORPE (*Chem. N.* **24**, 135; *Z. Chem.* **1871**, 467; *Phil. Mag.* [4] **42**, 305; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 234; *J. B.* **1871**, 253). — b) Durch Einw. von H_2S. SERULLAS. — c) Durch Einw. von CS_2 nach: $CS_2 + 2PCl_5 = CCl_4 + 2PSCl_3$. CARIUS (*Ann.* **112**, (1859) 193); A. W. HOFMANN (*Ann.* **115**, 264; *J. B.* **1860**, 391); RATHKE (*Z. Chem.* [2] **6**, 57; *C.-B.* **1870**, 50; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 424; *J. B.* **1870**, 293). — d) Von organischen Schwefelverbindungen. GERHARDT. — e) Durch Überleiten von PCl_5-Dampf über glühende Metallsulfide, WEBER, BAUDRIMONT, oder über KCNS. SCHIFF. — f) Durch Erhitzen von PCl_5 mit S und Zers. der erhaltenen Kristalle mit H_2O. BAUDRIMONT. (S. S. 316). — g) Neben PBr_5 bei der Einw. von PCl_5 auf $PSBr_3$ nach: $5PSBr_3 + 3PCl_5 = 5PSCl_3 + 3PBr_5$. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 39; *J. B.* **1872**, 202). — 3) Aus $POCl_3$ durch Erhitzen mit P_2S_5 auf 150°. CARIUS (*Ann.* **106**, 307. — 4. Durch Erhitzen von S_2Cl_2 mit Phosphor nach: $2P + 3S_2Cl_2 = 2PSCl_3 + 4S$. WÖHLER u. HILLER (*Ann.* **93**, 274; *Pharm. C.-B.* **1855**, 244; *Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 56; *J. B.* **1855**, 301); CHEVRIER (*Compt. rend.* **63**, 1003; *J. B.* **1866**, 115 u. 212; *Compt. rend.* **64**, (1867) 302; *C.-B.* **1868**, 46; *J. B.* **1867**, 158), oder mit P_4O_6 nach: $P_4O_6 + 6S_2Cl_2 = 2PSCl_3 + 2POCl_3 + 8S + 2SO_2$. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 366; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — 5. Durch Erhitzen von $PSBr_3$ mit Chlor. BAUDRIMONT. — 6. Durch Erwärmen eines innigen Gemenges von 50 g $FeCl_3$ und 25 g P_2S_5 nach: $6FeCl_3 + 2P_2S_5 = 3FeCl_2 + 3FeS_2 + 4PSCl_3$. E. GLATZEL (*Ber.* **23**, 37; *C.-B.* **1890** I, 607). — 7. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von $SOCl_2$ auf PH_3. A. BESSON (*Compt. rend.* **123**, (1896) 884; *C.-B.* **1897** I, 12). — 8. Beim Erhitzen von $PSClBr_2$ oder von $PSCl_2Br$ nach: $2PSCl_2Br = PSCl_3 + PSClBr_2$. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1057; *Ber.* **29**, Ref. 486; *C.-B.* **1896** II, 11). — 9. Beim Erhitzen von Metallchloriden mit P_2S_5 nach: $3MeCl + P_2S_5 = Me_3PS_4 + PSCl_3$. E. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **4**, 186; *C.-B.* **1893** II, 349). — 10. Beim Erhitzen von $SOCl_2$ mit P_2S_5 im Rohre nach: $6SOCl_2 + 2P_2S_5 = 4PSCl_3 + 3SO_2 + 9S$. Die Rk. verläuft in diesem Sinne bei 100° und auch bei 150°. H. PRINZ (*Ann.* **223**, 368; *J. B.* **1884**, 346).

II. *Darstellung.* — 1. Man fügt zu aus 30 g P bereitetem PCl_5 allmählich fein gepulvertes Sb_2S_3, welches anfangs langsam, dann, wenn die Masse fl. geworden, schneller einwirkt, so daß Abkühlen notwendig wird. Nachdem durch häufiges Umschütteln die Zers. erfolgt und ein Teil des Sb_2S_3 überschüssig geblieben ist, wird destilliert, wobei zwischen 125° und 135° das $PSCl_3$, vermischt mit $SbCl_3$, $POCl_3$ und $AsCl_3$, übergeht. Da namentlich das $SbCl_3$ auch durch wiederholtes Rektifizieren nicht entfernt werden kann, vermischt man das eiskalte Destillat mit wss., auf $^1/_{20}$ verd. Na_2S-Lsg., schüttelt, dekantiert, entwässert durch $CaCl_2$, filtriert durch Asbest und destilliert. BAUDRIMONT. — 2. Man erhitzt in einem 7 bis 8 l fassenden Ballon 3 Mol. S_2Cl_2 zum Sieden und fügt unter Umschütteln, indem man die jedesmal auftretende Rk. sich beenden läßt, 2 Mol. P in kleinen Stücken hinzu. Die entstandene gelbe Lsg. von S in $PSCl_3$ wird unter Beseitigung des unter 125° übergehenden Anteils destilliert. CHEVRIER. — v. FLEMMING (*Ann.* **145**, 56; *Z. Chem.* **1868**, 288; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, 231; *J. B.* **1868**, 176) reinigt noch durch Schütteln mit wenig W., Abheben der wss. Fl. und Rektifizieren, wobei anfangs wasserhaltiges, dann reines $PSCl_3$ übergeht. — 3. Man erhitzt im geschlossenen Rohr 1 Mol. sehr reines, bei 78° sd. PCl_3 mit etwas mehr als 1 At. S in Pulverform einige Stunden bis auf ungefähr 130°. Der S verschwindet fast vollständig und der angewandte Überschuß kristallisiert bei Erhalten heraus. Druck ist im Innern des Rohres nicht vorhanden. Bei der Dest. geht die gesamte Fl. zwischen

120° und 130° über. Die Rk. verläuft sehr glatt und kann als quantitativ betrachtet werden; sie findet beim Kp. des PCl_3 nicht statt. L. HENRY. — 4. Man erhitzt ein Gemisch von 1 T. P_2S_5 und 3 T. PCl_5 im geschlossenen Rohre einige Minuten auf 150°. T. E. THORPE.

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, leicht bewegliche Fl. von scharfem und reizendem Geruch; greift die Augen an und stößt an der Luft Nebel aus. BAUDRIMONT; L. HENRY. — Der Dampf ist äußerst reizend, mit Luft verdünnt dagegen aromatisch angenehm. T. E. THORPE. — Wird in einem Bade von CH_3Cl fest und bildet dann eine weiße Masse. A. BESSON.

D.	t°	Beobachter
1.631	22°	BAUDRIMONT.
1.636	22°	CHEVRIER (*Compt. rend.* **68**, 1174; *Z. Chem.* **1869**, 442; *Ber.* **2**, 282; *J. B.* **1869**, 239).
1.66816	0°	T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 330; *J. B.* **1875**, 19).
1.66820	0°	T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 und 327; *J. B.* **1880**, 20).
1.45599	125.12°	

Ist schwerer als Wasser. L. HENRY. — Schmp. —35°. Zeigt leicht Überschmelzung; die überschmolzene M. wird durch eine Spur von $PSClBr_2$ oder $PSCl_2Br$ wieder fest. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1057; *Ber.* **29**, Ref. 486; *C.-B.* **1896** II, 11).

Kp.	mm Druck	Beobachter
125°		SERULLAS.
126° bis 127°		CAHOURS.
125° bis 126°		L. HENRY.
124.5°	750	CHEVRIER.
124.25°		BAUDRIMONT.
126°	770	T. E. THORPE (*Chem. N.* **24**, 135; *J. B.* **1871**, 253).
125° (korr.)	760	T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 330; *J. B.* **1875**, 19).
125.12°		T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20).

DD.	t°	Beobachter
5.963	168°	CAHOURS.
5.879	244°	
5.878	298°	
5.90		CHEVRIER.

Mol.-Gew. gef. nach der Siedepunktsmethode in CCl_4: 209 und 209; in C_6H_6: 239, 236, 236, 247 und 246; nach der Gefrierpunktsmethode in C_6H_6: 158, 161 und 161. Ber. für $PSCl_3$: 169.5, für $(PSCl_3)_2$: 339. G. ODDO u. E. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29**, II, 326; *C.-B.* **1899** II, 1090). G. ODDO (*Gazz. chim. ital.* **31**, II, 222; *C.-B.* **1901** II, 1194).

$V = 1 + 0.00099011.t + 0.00000090300.t^2 + 0.000000003825.t^3$. T. E. THORPE (*Ber.* **8**, 330; *J. B.* **1875**, 19).

Wahres Volumen nach T. E. THORPE:

°C.	Vol.	Diff.	°C.	Vol.	Diff.
0	100000		80	108695	1191
10	100999	999	90	109922	1227
20	102019	1020	100	111187	1265
30	103062	1043	110	112493	1306
40	104129	1067	120	113842	1349
50	105224	1095	130	115238	1396
60	106348	1124			
70	107504	1156	125.00	1.14534	

Vol. beim Kp.: 1.14575 (bei 0°: 1). T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20). — Spez. Vol. beim Kp.: 116.34. T. E. THORPE (*Ber.* 8, 330; *J. B.* **1875**, 19). 116.11. T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20).

Wird durch den elektrischen Strom nicht zersetzt. WEBER. — Brechungsindex für die gelbe Na-Linie: 1.5593. CHEVRIER.

Löst besonders beim Erwärmen etwas überschüssigen P und S, welche sich beim Abkühlen größtenteils ausscheiden und beim Destillieren zurückbleiben. SERULLAS. — Löst Jodoform und mischt sich mit CS_2. BAUDRIMONT.

IV. *Chemisches Verhalten.* α) *Gegen Elemente.* — Bildet mit O ein wenig explosives Gemisch. CHEVRIER. — Der Dampf brennt schwer und zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zum größten Teile in S_2Cl_2, PCl_3 und Schwefel. CHEVRIER. — Cl bildet S_2Cl_2 und PCl_5, BAUDRIMONT; es reagiert nach: $PSCl_3 + 6Cl = 2SCl_2 + PCl_5$. CHEVRIER. — J wirkt nicht ein. WURTZ. — Durch Dest. mit P werden PCl_3 und ein gelbes Sublimat von Phosphorsulfid gebildet. WÖHLER u. HILLER. — Metalle wirken in der Kälte nicht ein; beim Sieden bildet Hg neben wenig P und Schwefel $HgCl_2$. — K und Na werden selbst bei Siedehitze nicht angegriffen, tropft man aber $PSCl_3$ auf das geschmolzene Metall, so entstehen unter Feuererscheinung, beim K unter Explosion, KCl, K_2S und Schwefel. CHEVRIER.

β) *Gegen H_2O, Säuren und Basen.* — Sinkt in W. unter und zerfällt in einigen Tagen, schneller beim Erwärmen, in HCl, H_3PO_4 und H_2S. SERULLAS. — Zersetzt sich in Berührung mit W. nur äußerst langsam. HENRY. Betr. der Geschwindigkeit der Zers. von $PSCl_3$ durch W. vgl. G. CARRARA u. J. ZOPPELARI (*Gazz. chim. ital.* **26** I, 493; *Ber.* **29**, Ref. 624; *C.-B.* **1896** II, 322). — HNO_3 oxydiert schon in der Kälte (nach BAUDRIMONT erst beim Erwärmen). CHEVRIER. — Trockner HBr reagiert mit $PSCl_3$ bei dessen Kp. nicht; beim Überleiten des Gemisches der Gase über Bimsstein, welcher auf 400° bis 500° erhitzt ist, und oftmaliger Wiederholung der Operation mit den erhaltenen Einwirkungsprodukten entstehen $PSCl_2Br$, $PSClBr_2$ und $PSBr_3$. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1057; *Ber.* **29**, Ref. 486; *C.-B.* **1896** II, 11). — In einer Kältemischung löst sich HJ in $PSCl_3$ auf; bei 0° schwärzt sich die Lsg. unter B. von H_2S und HCl, da Zers. nach: $PSCl_3 + 5HJ = PJ_3 + J_2 + H_2S + 3HCl$ eintritt. Beim Erwärmen des mit HJ in der Kälte gesättigten $PSCl_3$ kann die B. von PJ_3, eines Gemisches von P_2S_3 und P_2S_5 und einer Verb., welche ungefähr der Zus. P_2SJ_2 entspricht, nachgewiesen werden. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1200; *Ber.* **29**, Ref. 540; *C.-B.* **1896** II, 147). — NaOH bildet Na_3PSO_3 (vgl. S. 284) und NaCl, WURTZ, CLOËZ (*Compt. rend.* **24**, (1847) 388); doch wird etwas S abgeschieden und Na_3PO_4 gebildet. CHEVRIER.

γ) *Verhalten gegen NH_3 und H_2S.* — Erhitzt sich im trockenen NH_3-Gase, wird fest und nimmt 30%, BAUDRIMONT, bei 0° wie bei höherer Temp. gegen 40%, GLADSTONE u. HOLMES, 60% NH_3 auf. CHEVRIER (*Compt. rend.* **66**, 748; *Z. Chem.* **1868**, 538; *C.-B.* **1868**, 557; *J. B.* **1868**, 191). Also 3.4 oder 6 Mol. KRAUT. Dabei werden gebildet: ein festes, gelbes Prod., welches beim Erhitzen $(NH_4)_2S$ und NH_4Cl entwickelt und einen festen, durch HNO_3 kaum angreifbaren Rückstand hinterläßt BAUDRIMONT; eine weiße, zusammengebackene Masse, welche sich in W. unter B. von NH_4Cl und Diamidomonothioorthophosphorsäure, vgl. S. 283, löst, GLADSTONE u. HOLMES; es wird unl. Thiophosphortriamid (vgl. S. 281) gebildet. H. SCHIFF; CHEVRIER. — Mäßig verd. wss. NH_3 zersetzt PCl_3 unter B. von Monoamidomonothioorthophosphorsäure, vgl. S. 283,

Gladstone u. Holmes; bei einem Überschusse von wss. NH_3 unter B. von Ammoniumthiophosphat. Chevrier.

Beim Durchleiten des mit einem Überschuß von H_2S gemengten Dampfes durch ein glühendes Rohr bildet sich HCl und P_2S_5. Baudrimont.

δ) *Gegen Oxyde, Hydroxyde, Sulfide und Halogenide.* — $Cu(OH)_2$ wirkt wie NaOH. Chevrier (*Compt. rend.* **68**, 1174; *Z. Chem.* **1869**, 442; *Ber.* **2**, 282; *J. B.* **1869**, 239). — Gelbes HgO wird schon in der Kälte, rotes HgO und Ag_2O werden erst beim Erwärmen angegriffen; im ersteren Falle sublimiert $HgCl_2$ und hinterbleibt $Hg_3(PO_3S)_2$. Chevrier. — Bildet mit Sb_2S_3 und mit HgS bei Rotglut die entsprechenden Chloride und Thiophosphide. Baudrimont. — Beim Erhitzen von $PSCl_3$ mit PH_4J kann die B. von P_2SJ_2 nicht konstatiert werden. A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 1200; *Ber.* **29**, Ref. 540; *C.-B.* **1896** II, 147). — $AsFl_3$ wirkt beim Erwärmen auf 150° im geschlossenen Rohre unter B. von $PSFl_3$ ein. T. E. Thorpe u. J. W. Rodger (*J. Chem. Soc.* **53**, 766; *Ber.* **21**, Ref. 884; *J. B.* **1888**, 527; *J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 306; *Ber.* **23**, (1890), Ref. 7; *Chem. N.* **59**, 236; *C.-B.* **1889** II, 19).

ε) *Gegen Salze.* — Dieselbe Zers. wie NaOH, aber unter Abscheidung von MnO_2, bewirkt $KMnO_4$, welches durch $PSCl_3$ sogleich entfärbt wird. Chevrier. — Wirkt auf $AgNO_3$ schon in der Kälte heftig nach: $PSCl_3 + 4AgNO_3 = Ag_3PO_4 + AgCl + SO_2 + 2NOCl + N_2O_4$, wobei sich noch als später entstehendes Prod. $S_2O_5(NO_2)_2$ bildet. T. E. Thorpe u. S. Dyson (*J. Chem. Soc.* **41**, 297; *Ber.* **15**, 2221; *J. B.* **1882**, 247).

ζ) *Gegen organische Verbindungen.* — Bei der lebhaften Einw. von $PSCl_3$ auf Methyl-, Äthylalkohol und der langsamer verlaufenden auf Amylalkohol werden Methyl-, Äthyl- und Amylthiooxyphosphorsäure, HCl und das Chlorid des angewandten A. gebildet ($PSCl_3 + 3C_2H_5.OH = (C_2H_5)H_2PSO_3 + 2C_2H_5Cl + HCl$). $NaOC_2H_5$ bildet Äthylthiooxyphosphorsäureester nach: $PSCl_3 + 3C_2H_5.ONa = (C_2H_5)_3PSO_3 + 3NaCl$. Cloëz (*Compt. rend.* **24**, (1847) 388; **44**, (1857) 482). Chevrier. — Weiteres s. Handbücher der organischen Chemie.

V. ***Konstitution.*** — $PSCl_3$ enthält seinen physikalischen Eigenschaften nach dreiwertigen P; also kommt ihm die Formel $Cl_2P—S—Cl$ zu. T. E. Thorpe (*Ber.* **8**, 331; *J. B.* **1875**, 19); W. Ramsay (*Ber.* **13**, 2147; *J. B.* **1880**, 24).

	Berechnet von Carius	Carius	v. Flemming
P	18.29	17.88	18.48
S	18.88	18.69	18.97
3Cl	62.83	63.31	63.05
$PSCl_3$	100.00	99.88	100.50

b) PS_2Cl_5. — Man erhitzt 3 T. PCl_5 mit 1 T. S (3.25 und 1 T. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 8; *J. B.* **1864**, 139)) zum Schmelzen, läßt nach einiger Zeit abkühlen, wobei Kristalle von PCl_5 mit $PSCl_3$ verunreinigt anschießen, gießt die Fl. von diesen ab, destilliert und rektifiziert sie, bis sie unter 125° übergeht. — Blaßgelbe, leicht bewegliche, lichtbrechende Fl. von schwach saurem Geruch und schwerer als W. Verdampft schon bei gewöhnlicher Temp., siedet gegen 118° und erstarrt nicht bei —17°. — DD. 5.5. — Löst viel P, S, J, PCl_5 und mischt sich mit CS_2. — H verändert das Prod. auch bei Siedehitze nicht; H_2S scheidet S ab. — Entwickelt in Berührung mit W. Geruch nach $PSCl_3$, nach einigen Stunden bleibt phosphorhaltiger S zurück, während HCl, H_2SO_4 und H_3PO_4, zugleich mit einer schwefel- und phosphorhaltigen Säure, in Lsg. gehen. — Löst sich in wss. Alkalien bis auf orangefarbene Flocken und S mit vorübergehend dunkelroter Farbe. — HNO_3, A., Ae., Terpentinöl greifen heftig an, auch Metalle wirken zersetzend in der Kälte oder beim Erwärmen. Gladstone (*Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 5; *Ann.* **74**, 88; *Pharm. C.-B.* **1850**, 707; *J. B.* **1850**, 276).

Gerhard (*Traité* **4**, 823) hält die Verb. für ein Gemenge von S_2Cl_2 und $PSCl_3$, doch gelang es Baudrimont nicht, sie durch fraktionierte Dest. zu zerlegen. (S. auch bei der Einw. von S auf PCl_5, S. 316.)

				Gladstone		
P	11.70	12.3	11.7	37.8	24.5	24.6
2S	23.40	23.8	23.8			
5Cl	64.90	64.7		63.9		
PS_2Cl_5	100.00	100.8		101.7		

c) PS_5Cl_2. — Bildet sich neben HCl, wenn PH_3 zu S_2Cl_2 geleitet wird, nach: $5S_2Cl_2 + 2PH_3 = 2PS_5Cl_2 + 6HCl$. — Gelblicher, sehr zäher Syrup, welcher unter W. langsam weiß wird, 44.43% fein verteilten S abscheidet und Geruch nach H_2S entwickelt. Wird durch rauchende HNO_3 unter B. von H_2SO_4 und H_3PO_4 oxydiert. H. Rose (*Pogg.* **24**, (1832) 304).

		H. Rose
P	11.93	10.77
5S	61.16	60.93
2Cl	26.91	28.30
PS_5Cl_2	100.00	100.00

B. $P_2O_2SCl_4$. *Phosphoroxychlorsulfid.* — Man erhitzt H_2S und $POCl_3$ im geschlossenen Rohre acht Tage lang auf 100°, verjagt das überschüssige $POCl_3$ durch Erwärmen und reinigt das durch Dest. unter vermindertem Drucke erhaltene Prod. durch nochmalige Dest. — Farblose Fl. Wird bei —30° noch nicht fest. Destilliert unter 1 cm Druck bei 104°, unter 3 cm Druck bei 119°. Wird an der Luft und durch W. langsam zersetzt. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 152; *C.-B.* **1897** I, 453). — Kann als Chlorid eines Thiooxypyrophosphoryls $(P_2O_2S)^{IV}$ betrachtet werden. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 1101; *C.-B.* **1897** II, 15).

		A. Besson
P	23.13	23.29
O	11.95	(a. d. Diff.) 13.52
S	11.94	11.13
Cl	52.98	52.06
	100.00	100.00

C. PS_3NH_5Cl bzw. $(HN)P(SH)_3,HCl$. *Chlorhydrat der Imidotrithioorthophosphorsäure.* — Man bringt die freie Säure, vgl. S. 279, kurze Zeit mit wasserfreier, fl. HCl zusammen. Bei längerer Einw. vollziehen sich andere kompliziertere Rkk. Weißer Körper; färbt sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit gelblich. — Gibt bei 125° wieder HCl ab. — Reagiert mit W. sehr lebhaft unter Entw. von H_2S und Abscheidung von Schwefel. — Ber. 19.52% Cl; gef. 19.83%. — A. Stock (*Ber.* **39**, 1992; *C.-B.* **1906** IIa, 405).

D. $2PCl_5,SeCl_4$. *Phosphorselenchlorid.* — 1. Sublimiert als in der Hitze rote, beim Erkalten orangegelbe Masse beim Erhitzen von 2 Mol. PCl_5 mit 1 Mol. $SeCl_4$. Ein Überschuß des einen oder des anderen Bestandteils bleibt unverbunden. — 2. Bildet sich neben Se_2Cl_2 bei der Einw. von PCl_3 auf $SeCl_4$ nach: $6PCl_3 + 7SeCl_4 = 3(2PCl_5,SeCl_4) + 2Se_2Cl_2$, und neben PCl_3 bei der Einw. von nicht überschüssigem P auf $SeCl_4$. — Nicht kristallinische, unter Druck schmelzbare Masse, welche gegen 220° verdampft. — Raucht an feuchter Luft und zischt beim Eintragen in W., ohne Se abzuscheiden. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [4] 2, 5; *J. B.* **1864**, 139).

PHOSPHOR, CHLOR UND FLUOR.

PFl_3Cl_2. *Phosphortrifluordichlorid.* — Sobald PFl_3 und Cl zusammengebracht werden, erfolgt die Vereinigung zu PFl_3Cl_2 nach: $PFl_3 + Cl_2 = PFl_3Cl_2$ unter leichter Temperaturerhöhung. Zur Darst. verfährt man wie folgt:

Von zwei Fläschchen gleichen Inhalts etwa von 50 ccm, die mit doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen sind, durch welche zwei mit Hähnen versehene Gasröhren, die eine bis auf den Boden, die andere nur bis zum Halse hindurchgehen, wird das eine mit Cl, das andere mit PFl_3 gefüllt. Man verbindet die Fläschchen derartig, daß man mittels Hg, welches sich in einem besonderen Gefäße befindet, das PFl_3 verdrängen und in das mit Cl gefüllte Fläschchen drücken kann, dessen Inhalt hierbei nach und nach entfärbt wird. Da bei der Rk. eine Kontraktion des Vol. auf die Hälfte eintritt (2 Vol. PFl_3 + 2 Vol. Cl = 2 Vol. PFl_3Cl_2), so ist der Prozeß beendigt, wenn die mit PFl_3 gefüllte Flasche ganz mit Hg gefüllt ist. Mittels eines zwischen den beiden Fläschchen angebrachten Hahnes kann man von Zeit zu Zeit das Zuströmen des PFl_3 unterbrechen, um eine allzustarke Temperatursteigerung zu verhüten. — Farbloses Gas von starkem, reizenden und angreifenden Geruche, welches an der Luft dichte weiße Nebel bildet und sich bei gewöhnlichem Drucke bei —8° zu einer Fl. kondensiert. — D. gef. 5.42 und 5.39; ber. 5.46. — Beim Erhitzen auf 200° bis 250° oder unter der Einw. des Induktionsfunkens zerfällt es nach: $5PFl_3Cl_2 = 3PFl_5 + 2PCl_5$. — Bildet mit H bei 250° PFl_3 und HCl, mit S bei 115° S_2Cl_2 und $PSFl_3$ nach: $PFl_3Cl_2 + 3S = PSFl_3 + S_2Cl_2$, mit P bei 120° PFl_3 und PCl_3. — Na absorbiert das Gas vollständig; Mg, Al, Fe, Ni, Pb und Sn bilden beim Erwärmen auf 180° PFl_3 und die entsprechenden Metallchloride; auch Hg bewirkt dieselbe Umsetzung, in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell. — W. reagiert in verschiedener Weise, je nachdem es im Überschusse oder geringer Menge zugegen ist. Fügt man nur sehr wenig W. hinzu, so tritt eine Vergrößerung des Gasvolumens und Rk. nach: $PFl_3Cl_2 + H_2O = POFl_3 + 2HCl$ ein; von einem Überschuß an W. wird PFl_3Cl_2 unter B. von H_3PO_4, HCl und HFl zersetzt, die sämtlich absorbiert werden. — NH_3 bildet bei Berührung mit dem PFl_3Cl_2 reichliche Mengen von weißen Nebeln, die an den Wandungen des Gefäßes einen weißen Nd. von Fluorphosphamid bilden, vgl. S. 301. — Wird von gelösten Alkalien, Baryt- und Kalkwasser vollständig absorbiert und greift im trockenen Zustande Glas nicht an. — Absol. A. absorbiert das Gas; die entstehende Fl. riecht nach einem Gemenge von Äthylchlorid und -fluorid, brennt mit heller, grüngesäumter Flamme und hinterläßt einen Rückstand von H_3PO_3. C. Poulenc (*Compt. rend.* **113**, 75; *Ber.* **24**, Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 413; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 548; *C.-B.* **1892** I, 146). Siehe auch H. Moissan (*Compt. rend.* **100**, 272 u. 1348; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 433 u. 468; *J. B.* **1885**, 441; *Das Fluor und seine Verbindungen*, **1900**, 165).

			Poulenc	
P	19.51	19.12	18.97	19.21
Fl	35.84	(a. d. Diff.) 36.94	36.87	36.41
Cl	44.65	43.94	44.16	44.38
PFl_3Cl_2	100.00	100.00	100.00	100.00

PHOSPHOR UND BROM.

Balard. *Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 337; *Schw.* **48**, (1826) 61; *Pogg.* **8**, (1826) 114, 319 u. 461; *N. Tr.* **14** I, 80; *Kastn. Arch.* **9**, 231. — *Bibl. univ.* **58**, 372; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 165.

Löwig. *Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg* **1829**. — *Mag. Pharm.* **23**, 11; **33**, 6. — *Pogg.* **14**, (1828) 485. — *Repert.* **29**, 261.

H. Rose. *Pogg.* **27**, (1833) 118; **28**, (1833) 550.

Gladstone. *Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40; *J. B.* **1849**, 243. — *Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 5; *Ann.* **74**, (1850) 88; *J. B.* **1850**, 276.

BAUDRIMONT. *Compt. rend.* **53**, (1861) 637; *Bull. soc. chim.* **3**, (1861) 118; *Z. Chem.* **1862**, 120; *J. B.* **1861**, 113; *Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 58; *J. B.* **1864**, 139.

Gewöhnlicher P vereinigt sich mit Br unter Feuererscheinung zu PBr_3 und PBr_5. BALARD. — Kleine Stücke von P in Br geworfen, bewirken gefährliche Explosionen. H. ROSE (*Pogg.* **27**, (1833) 118). — Wirft man gewöhnlichen P in ein Probierglas mit Brom, so erfolgt Feuererscheinung, und der P wird unter lebhafter Detonation brennend fortgeschleudert. V. MERZ u. W. WEITH (*Ber.* **6**, 1518; *J. B.* **1873**, 180). — Roter P verbindet sich mit Br bei gewöhnlicher Temp. unter lebhafter Feuererscheinung. SCHRÖTTER. — Das Br zersetzt PJ_3. BALARD. — P hat zum Br eine geringere Verwandtschaft als zum Chlor. W. MÜLLER-ERZBACH (*Ann.* **218**, 113; *J. B.* **1883**, 27).

A. PBr_3. *Phosphortribromid.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man leitet Bromdampf (mit Hilfe eines CO_2-Stromes, LIEBEN (*Ann.* **146**, (1868) 214; *Ber. Wien. Akad.* **56**, (1867) 611; *C.-B.* **1868**, 321; *Instit.* **1868**, 80; *J. B.* **1867**, 546)), über trockenen P, läßt das Reaktionsprodukt einige Tage über P stehen, dekantiert und destilliert. J. PIERRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 5; *Ann.* **64**, (1847) 168; *J. B.* **1847/48**, 62). Solange nur Bromdampf übergeht, findet keine erhebliche Erwärmung statt; nachdem sich der P gelöst hat, kann man das Br ohne Gefahr zutropfen lassen, muß dann aber mit Eis kühlen. LIEBEN. — Diese Methode erfordert viele Stunden, veranlaßt einen namhaften Verlust an Br, gibt nur ungenügende Ausbeuten und meist phosphorhaltige Prodd. A. C. CHRISTOMANOS (*Z. anorg. Chem.* **41**, 276; *C.-B.* **1904** II, 1193). — 2. Man löst 239.88 T. Br und 31 T. P, jedes für sich in CS_2, gießt die Bromlösung langsam zum P und destilliert. KEKULÉ (*Ann.* **130**, 16; *C.-B.* **1864**, 861; *J. B.* **1864**, 138); J. VOLHARD (*Ann.* **242**, 148; *J. B.* **1887**, 1562); G. ODDO u. M. TEALDI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 435; *C.-B.* **1904** I, 918). Die Methode läßt zwar nichts zu wünschen übrig, erfordert aber sehr reinen CS_2 und liefert fast immer ein S enthaltendes Prod. A. C. CHRISTOMANOS. — 3. Man leitet Phosphordampf über erhitztes HgBr oder $HgBr_2$ und befreit das Prod. durch Dest. vom überschüssigen Phosphor. LÖWIG. Diese Methode ist kostspielig und gefährlich und liefert ein phoshorhaltiges Präparat. A. C. CHRISTOMANOS. — 4. Man läßt langsam Br zu einem Überschuß von rotem P zutropfen und destilliert. ROSCOE-SCHORLEMMER (*Lehrb.* **1**, 408). — Wenn man den P zuerst mit PBr_3 durchfeuchtet, ist die Rk. nicht allzu heftig. J. VOLHARD. — Das aus Br und einem Überschuß von rotem P dargestellte PBr_3 ist stets phosphorhaltig und verliert diesen Phosphorgehalt auch nicht bei mehrfacher Rektifikation, weil der P mit flüchtig ist; man setzt zur Entfernung dieser Verunreinigung einen Überschuß von Br zu und destilliert fraktioniert. SCHENCK (*Ber.* **35**, 354; *C.-B.* **1902** I, 559). — Nach dieser Methode wird immer ein phosphorhaltiges Präparat gewonnen. A. C. CHRISTOMANOS. — 5. Leitet man über PBr_5, welches in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt wird, einen Strom von CO_2, so entweicht Br und es hinterbleibt PBr_3. BAUDRIMONT. — 6. Man läßt Br aus einer U-Röhre, deren kürzerer Schenkel an seinem oberen Teile rechtwinklig umgebogen und zu einer Spitze ausgezogen ist und welche mittels eines beweglichen Halters über der 1 m langen und einige cm weiten Röhre, die gut abgetrockneten P enthält, befestigt wird, langsam zu diesem tropfen. Die Verb. erfolgt unter fortwährenden, übrigens gefahrlosen Detonationen. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 5; *J. B.* **1864**, 138). — 7. Gewöhnlicher P bildet beim gelinden Erwärmen mit CNBr, welches dabei zum größten Teile unzersetzt verdampft, ein wenig PBr_3. LÖWIG. — 8. Bei der Einw. von HBr auf PCl_3. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 814; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092). — 9. Durch Einw. von reinem Br auf gewöhnlichen P unter einer Benzolschicht erhält man sehr reines PBr_3 in einer Ausbeute von 88%, A. C. CHRISTOMANOS (*Ber.* **37**, 2883; *C.-B.* **1904** II, 499): in einen mit zweifach durchbohrtem Korke versehenen Glaskolben von 1 Liter Inhalt bringt man reines, thiophenfreies C_6H_6, dessen Menge nicht gewogen zu werden braucht, wenn man nicht eigens die Nebenprodukte kontrollieren will.

Nimmt man 90 bis 120 ccm, so kann man damit 20 g bis 200 g P oder mehr in PBr_3 überführen und kann es nach dem Fraktionieren immer wieder zu einer neuen Darst. benützen. Vom P werden je nach der darzustellenden Menge PBr_3 20 g oder mehr in Stücke zerschnitten, gut getrocknet und in das C_6H_6 gebracht, worauf der Kork aufgesetzt wird, welcher einen mit Glasstöpsel versehenen Tropftrichter trägt, dessen Rohr unten schräg zugeschnitten ist; in die andere Bohrung des Korkes bringt man ein bajonettförmig gebogenes Ableitungsrohr. Man wiegt für je 20 g P 155 g Br ab und füllt davon je nach Bedarf in die Kugel des Tropftrichters. Man verwendet vorteilhaft reines und wasserfreies Br und reinen P, da man dann sofort ein reines Präparat erhält; aber auch käufliches Br und P können angewandt werden, da schließlich oftmaliges Fraktionieren immer reines PBr_3 liefert. Eine Verunreinigung des P mit As ist aber unangenehm, weil das $AsBr_3$ zwar erst bei 220° überdestilliert, aber schon mit den Dämpfen von PBr_3 flüchtig ist. Man kann den Versuch unbehindert im Arbeitszimmer selbst vornehmen, da nur wenig Dämpfe von HBr entweichen und meistens absorbiert werden; nur gegen das Ende der Operation bildet sich bei dem kleinen Überschuß von Br etwas PBr_5 und bei der Einw. des Br auf das gebildete PBr_3 findet eine starke Temperaturerhöhung statt, infolge welcher der vom PBr_3, wie auch vom C_6H_6 reichlich absorbierte HBr unter Aufwallen massenhaft entweicht. Unter ununterbrochenem Schütteln läßt man das Br in kleinen Tropfen einfließen und wenn sich auch hier und da eine Temperaturerhöhung kundgibt oder ein scharfes Knattern bei der Berührung des P mit den Bromtropfen sich hören läßt, so steigt doch die Temp. nie bis zur Siedehitze des C_6H_6. Dieser Erhitzung beugt man durch Kühlen mit W. vor. Hat man 20 g P genommen, so ist die Operation in nicht ganz einer Stunde beendet. Gleich nach den ersten Tropfen Br trübt sich die anfangs klare Fl., die Phosphorstückchen werden dunkelgelb, schmelzen an der Oberfläche und verteilen sich in der Fl. in Form von Flocken. Dann erwärmt sich das Gemenge, die Flocken verschwinden und das C_6H_6 wird intensiv gelb, der P schmilzt und vermindert sich zusehends bis auf einen ganz kleinen, rot oder dunkelgefärbten Rest; es zeigt sich weißer, eigentümlich nach C_6H_6 riechender Dampf von HBr im Kolben und an der Spitze des Ableitungsrohres, bis schließlich die Fl. fast mit der Präzision eines Indikators rötlich und endlich rot, wie Bromwasser, wird, und diese Farbe auch nach einiger Zeit nicht mehr verschwindet. Die Rk. ist alsdann beendet. Fügt man nunmehr noch einige Tropfen Br hinzu und läßt man dann erkalten, so erscheinen kleine Kristalle von PBr_5, die hervorgerufen werden müssen, um einem Überschusse oder einer Lsg. von P in PBr_3 vorzubeugen. Man taucht jetzt den Kolben in h. W., wobei die Kristalle verschwinden, während durch freies Br rotgelb gefärbter Dampf von HBr entweicht; die Fl. bleibt trotzdem und nach allem Schütteln noch lebhaft gelbrot gefärbt. Die noch w. Fl. wird in einen Fraktionierkolben filtriert und von dem rotgelb gefärbten, breiig zähem Rückstande getrennt, welcher, wenn man den zur Darst. benutzten Glaskolben direkt zum Fraktionieren benutzen wollte, noch bevor die letzten Anteile von PBr_3 überdestilliert worden wären, zu einer heftigen und gefährlichen Explosion Veranlassung geben könnte. Bei der Dest. geht PBr_3 von 167° bis 172°, selten bis 173° über; hellroter P scheidet sich an den Wänden des Kolbens ab und nur ein ganz kleines orangerot bis schwarzbraun gefärbter Rest bleibt zurück. Im Mittel werden nach diesem Verfahren aus 20 gr P 153.7 gr PBr_3 (88% der Theorie) erhalten. Um aus diesem ersten Destillate ganz reines PBr_3 zu gewinnen, färbt man es durch zwei bis drei Tropfen Br rot, wobei unter Aufwallen gelb gefärbte Flocken von PBr_5 entstehen, erhitzt auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung und destilliert; hierbei geht fast die ganze Fl. bei 170° bis 171° über. A. C. Christomanos (*Z. anorg. Chem.* **41**, 277; *C.-B.* **1904** II, 1193).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Wasserhelle, dünne, an der Luft stark rauchende, stechend und nach HBr riechende Flüssigkeit. Balard; Pierre. Löwig. Trübt sich mit der Zeit in Flaschen ganz schwach infolge von sich spurenweise ausscheidendem P, den sie gelöst enthält; die Trübung verschwindet aber beim Erwärmen noch vor dem Kp., wobei die nun klare Fl. eine schwach gräulichgelbe Färbung annimmt. Wenn man diese Spur P noch dadurch entfernt, daß man vor der letzten Rektifikation

mit einigen Tropfen von wasserfreiem Br schüttelt, den gelbgefärbten, flockigen Kristallbrei durch Abgießen trennt und die Fl. nun nach konstant bleibender Gelbfärbung einige Zeit hinstellt, siedet und rektifiziert, so bleibt die Fl. in geschlossenen Röhren immer klar. A. C. CHRISTOMANOS. — Färbt die Haut orangegelb, Papier dunkelgelb, beim Erwärmen schwarz. PIERRE. — In hohem Grade ätzend. Der Dampf färbt Haut und Papier gelbbraun; die Fl. färbt ebenfalls die Haut, Papier und Holz gelbbraun, zugleich greift sie dieselben aber schon in trockenem Zustande heftig an, in feuchtem dagegen werden diese Körper tief geätzt. Kork und Kautschuk schwärzen sich und werden gleichsam verkohlt, aufgebläht und zerbröckelt. Wäsche, Kleidungsstücke, Schuhe und Leder werden sofort geschwärzt und total verbrannt und durchfressen; ein Wegwaschen mit W. verschlimmert die Sache. Auf zarten Stellen der Haut, die sich durch die Kleider hindurch sofort intensiv gelb färbt und abhäutet, bringt sie wegen der Rk. mit W. tiefe und sehr schwer heilende Brandwunden hervor, wobei natürlich die Applikation von W. im ersten Momente schon wegen der Wärmeentwicklung noch schädlicher wirkt, wenn nicht vorher das PBr_3 durch schleuniges Abtrocknen entfernt worden ist. A. C. CHRISTOMANOS. — $D.^0$ 2.9249, PIERRE; $D.^0$ 2.92311, $D.^{172.9}$ 2.49541, T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20); $D.^0$ 2.88467, $D.^{15}$ 2.85234, $D.^{27}$ 2.82053. A. C. CHRISTOMANOS. — Wird noch nicht bei -12^0, BALARD, bei -13.6^0 fest. PIERRE. Unter 761 mm Druck wird es bei -41.5^0 fest. A. C. CHRISTOMANOS.

Kp.	Druck in mm	Beobachter
175.3°	760.2	PIERRE.
175°		KEKULÉ.
175°		H. KOPP (*Ann.* **95**, 121; **96**, 153 u. 303; *Pharm. C.-B.* **1855**, 769; *J. B.* **1855**, 18).
172.9°		T. E. THORPE.
172°	757	P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, 211; *C.-B.* **1900** II, 1053).
170°		G. ODDO u. M. TEALDI.
170.8°	760	A. C. CHRISTOMANOS.
171°	761	

Kritische Temp.: —441,0°. GULDBERG (*Wied. Ann. Beibl.* **7**, (1883) 350; LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen* (1905) 185; *J. B.* **1883**, 135). — *Bildungswärme*: $P + 3Br = PBr_3$ (fl.) . . . + 44.8 Kal. BERTHELOT u. LOUGUININE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, (1875) 307). $P + Br_3$ (Gas) = PBr_3 (fl.) . . . + 54600 cal., $P + Br_3$ (fl.) = PBr_3 (fl.) . . . + 42600 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 107). — 1 Äqu. PBr_3 entwickelt mit W. 64100 cal., mit KOH-Lsg. (2 : 100) 130600 cal. BERTHELOT u. LOUGUININE (*Compt. rend.* **75**, 100; *C.-B.* **1872**, 515; *J. B.* **1872**, 70).

Dampfdichte: Für H = 1 bei 182°: 135.44 (Gef. 134.2). Spez. Gew. des Dampfes (für Luft = 1): 9.3589. A. C. CHRISTOMANOS. — *Mol.-Gew.*: Gef. in $POCl_3$: 286.74, 267.70, 257.80, 286.37 und 255.50; in C_6H_6: 270.00, 256.94, 258.20 und 262.02. Ber. für PBr_3: 271. G. ODDO u. M. TEALDI.

Ausdehnung und Volum. — Zwischen 0° und 100°: $V = 1 + 0.00084720.t + 0.00000043672.t^2 + 0.000000002528.t^3$; zwischen 100° und 175°: $V = 1 + 0.00082427.t + 0.00000091421.t^2 + 0.000000000055.t^3$.

t	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°
V	10000	9951	9903	9855	9807	9760	9712	9667	9621	9575	9530	9485

t	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°	105°	110°	115°
V	9441	9397	9353	9310	9267	9224	9182	9141	9100	9060	9019	8980

PIERRE.

t	40°	60°	80°	100°	120°	140°
V	1.0348	1.0530	1.0720	1.0916	1.1123	1.1340

Vol. beim Kp.: 1.17140. T. E. THORPE.

t	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
V	1.00847	1.01706	1.02577	1.03463	1.0531	1.0721	1.0918	1.1123	1.1335

D. MENDELEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **1884**, 1; *Ber.* **17**, Ref. 129; *Ann. Chim. Phys.* [6] **2**, 271; *J. Chem. Soc.* **45**, 126; *J. B.* **1884**, 98). S. auch P. DE HEEN (*Bull. Acad. Belg.* [3] **4**,

528; *J. B.* **1882**, 65). — Der Ausdehnungskoeffizient ist viermal größer als der von Hg und bei 15°: 0.0007554 und bei 27°: 0.0007876. A. C. CHRISTOMANOS.

Spez. Vol. beim Kp.: 108.6, H. KOPP; 108.28. T. E. THORPE. — PBr_3 leitet den Strom nicht und dissoziiert gelöste Salze und Säuren elektrolytisch nicht. P. WALDEN. — Leitfähigkeit in SO_2 und $AsCl_3$: P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, 385; *C.-B.* **1903** I, 1208). — DE. bei 20°: 3.88. H. SCHLUNDT (*J. Phys. Chim.* 8, 122; *C.-B.* **1904** I, 1301). — Lichtbrechungsexponent n: 1.6945 bei 19.5° und Natriumlicht. A. C. CHRISTOMANOS.

c) *Chemisches Verhalten.* α) *Löslichkeit und Verhalten als Lösungsmittel.* — Löst sich in Ae., Aceton, $CHCl_3$, C_6H_6 und CS_2 ruhig und ohne Wärmeentwicklung zu einer klaren Fl. auf. Die ätherische Lsg. wird beim Verdunsten des Ae. gelb und entwickelt viel Bromwasserstoff. A. C. CHRISTOMANOS. — Löst sich in fl. H_2S zu einer gelblich gefärbten, leitenden Flüssigkeit. U. ANTONY u. G. MAGRI (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 206; *C.-B.* **1905** I, 1692).

Löst P, welcher sich bei der Zers. mit W. wieder abscheidet, LÖWIG, R. SCHENCK (s. bei hellrotem P, S. 25), A. C. CHRISTOMANOS, und J zu einer rotgefärbten Fl., ohne eine chemische Verb. mit ihm zu bilden. GLADSTONE. Die Lsg. des J ist dunkelkirschrot gefärbt. A. C. CHRISTOMANOS. — Es löst $PSBr_3$. A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 4; *Ann.* **164**, 39; *J. B.* **1872**, 202). — Anorganische Salze, z. B. Bromide, Jodide und Chloride der Alkalimetalle lösen sich in PBr_3 überaus schwer; leichter l. erweist sich sublimiertes $FeCl_3$ (tiefbraungefärbte Lsg.), HgJ_2 (gelblichgefärbte Lsg.), während in der Kälte ll. sind die Chloride, Bromide und Jodide von As ($AsCl_3$, $AsBr_3$, AsJ_3), von Sb ($SbCl_3$, $SbBr_3$, SbJ_3) und von Sn ($SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4), wobei die Jodide gelbgefärbte Lsgg. liefern. Von organischen Stoffen werden leicht gelöst: Kohlenwasserstoffe, Säuren, Ketone, Ester, sowie tertiäre Amine (z. B. Chinolin mit rötlicher, Dimethylanilin mit gelber Farbe). P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 211).

β) *Reaktion.* — Rötet, wohl nur bei Ggw. von Feuchtigkeit, Lackmuspapier. BALARD; LÖWIG.

γ) *Verhalten beim Erhitzen.* — Nicht brennbar und bei gewöhnlicher Temp. nicht anzuzünden; nur der aus sd. PBr_3 entwickelte Dampf entzündet sich beim Annähern an eine Flamme und brennt mit dunkelgelb gefärbter, fahler Flamme, die einen weißen Rauch von P_2O_5 ausstößt und sich mit Bromdampf umgibt. A. C. CHRISTOMANOS.

δ) *Gegen Elemente.* — Wird von O nicht angegriffen. GLADSTONE. — Leitet man trockenen O durch sd. PBr_3, so finden nach gewisser Zeit Explosionen statt, bei denen stets eine starke Entw. von Br bemerkbar wird; die Prodd. der Rk. sind PBr_5 und $POBr_3$, wahrscheinlich gebildet nach: $PBr_3 + O = POBr + Br_2$; $POBr + Br_2 = POBr_3$; $PBr_3 + Br_2 = PBr_5$. E. DEMOLE (*Arch. phys. nat.* [3] **4**, 204; *C.-B.* **1880**, 643; *Bull. soc. chim.* [2] **34**, 201; *Ber.* **13**, 1980; *J. B.* **1880**, 385). — Wird O auf oder in k. PBr_3 geleitet, so tritt keine Rk. ein; wenn aber ein dünner Strom von O mit sd. PBr_3 oder dessen h. Dampf zusammenkommt, entweicht Br nach: $2PBr_3 + 5O = P_2O_5 + 3Br_2$ und der P verbrennt mit blendend gelbgefärbter, sich verbreiternder Flamme und mit großem Glanze zu P_2O_5. A. C. CHRISTOMANOS. — Wird durch S beim Erhitzen in $PSBr_3$ verwandelt. BAUDRIMONT. — Cl bildet freies Br und PCl_3. BALARD; GLADSTONE. — Vereinigt sich mit Br zu PBr_5. LÖWIG. — Ein erbsengroßes Stück Na schwimmt auf 2 bis 3 ccm PBr_3, ohne auch nur seinen Metallglanz zu verlieren. Ebenso verhält es sich beim Erhitzen; spritzt man aber etwas h. oder k. W. hinzu, so erfolgt die Einw. unter Erglühen des Na mit pistolenschußartigem Knall, und das Reagenzglas wird zu feinen Splittern zertrümmert. Ebenso verhält sich Mg, nur viel weniger heftig und ohne Explosion. Natrium-

amalgam gibt beim Erhitzen und Zusatz von W. nur gelbgrün brennenden Wasserstoff. A. C. CHRISTOMANOS. — Beim Erhitzen von Fe, Ni und Co im Dampfe von PBr_3 bilden sich bei höheren Tempp. die entsprechenden Phosphide. A. GRANGER (*Compt. rend.* **123**, 176; *Ber.* **29**, Ref. 619; *C.-B.* **1896** II, 530). — Beim Erhitzen von PBr_3 mit Cu im geschlossenen Rohre bildet sich ein Kupferphosphid. A. GRANGER (*Compt. rend.* **120**, 923; *Ber.* **28**, Ref. 412; *C.-B.* **1895** I, 1108; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 873; *C.-B.* **1895** II, 889).

ε) *Gegen Wasser, Säuren und deren Anhydride.* — W. zersetzt PBr_3 unter starker Wärmeentwicklung zu H_3PO_3 und HBr, welcher bei Ggw. von wenig W. als Gas entweicht. BALARD; A. C. CHRISTOMANOS. — Die Zers. erfolgt bei $+8^0$ langsam, bei 25^0 sehr schnell. LÖWIG. — Betr. der Geschwindigkeit der Zers. von PBr_3 durch W. vgl. G. CARRARA u. J. ZOPPELLARI (*Gazz. chim. ital.* **26** I, 493; *Ber.* **29**, Ref. 624; *C.-B.* **1896** II, 332). — Vorlesungsversuch betr. die Zers. von PBr_3 durch Wasser: A. C. CHRISTOMANOS. — N_2O_4 und N_2O_3 reagieren unter B. von $POBr_3$ und P_2O_5. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 768; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 252). — H_2S bildet P_2S_3 und HBr nach: $2PBr_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 6HBr$. GLADSTONE. — Konz. wss. Lsgg. von HBr wirken schon bei gewöhnlicher Temp. zersetzend ein. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, 883; *Ber.* **13**, 2410; *J.-B.* **1880**, 273). — Verhält sich beim Destillieren mit H_3PO_3 ganz wie PCl_3, nur scheint die Zers. bei etwas höherer Temp. einzutreten. Vgl. S. 311. K. KRAUT (*Ann.* **158**, 334; *Z. Chem.* **1871**, 320; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 71; *J. B.* **1871**, 246).

ζ) *Gegen NH_3 und PH_3.* — Verhält sich gegen gasförmiges NH_3 wie PCl_3 (s. S. 312, 344); das entstandene weiße Pulver enthält 66.9 % Br (ber. für $PBr_3,5NH_3$: 67.34 % Br), löst sich langsam, aber vollständig zu $(NH_4)_2HPO_3$ und NH_4Br und hinterläßt beim Erhitzen in CO_2 13.24 bis 13.81 % Phospham. H. ROSE (*Pogg.* **28**, (1833) 549). — Leitet man trockenes NH_3 zu in CCl_4 gelöstem PBr_3, so entsteht $PBr_3,9NH_3$. Vgl. S. 362. BESSON (*Compt. rend.* **111**, (1890) 972; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 67; *C.-B.* **1891** I, 253). — Verhält sich gegen fl. NH_3 analog PJ_3, vgl. S. 208. — PBr_3 zersetzt sich mit PH_3 schnell unter B. von P_4H_2. P. DE WILDE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, 771; *Ber.* **16**, 216; *J. B.* **1883**, 324). — PH_3 wirkt schon bei -20^0 unter B. von P_4H_2 ein. BESSON (*Compt. rend.* **111**, (1890) 972; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 67; *C.-B.* **1891** I, 253). Vgl. S. 53.

η) *Gegen Salze.* — Mischt man BBr_3 mit PBr_3, so gesteht das Gemisch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu BBr_3,PBr_3. TARIBLE (*Compt. rend.* **116**, 1521; *Ber.* **26**, Ref. 673; *C.-B.* **1893** II, 352). — $HgCl_2$ bildet PCl_3 und $HgBr_2$. GLADSTONE. — Setzt sich mit $ZnFl_2$ nach: $3ZnFl_2 + 2PBr_3 = 2PFl_3 + 3ZnBr_2$ um. Ebenso reagiert, wenn auch langsamer, $PbFl_2$. MOISSAN (*Compt. rend.* **100**, (1885) 272; *Das Fluor und seine Verbb.*, S. 146; *Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 286; *C.-B.* **1890** I, 417). — $Cu(NO_3)_2$ wirkt sowohl in fester Form, als auch in Lsg. heftig auf PBr_3 unter B. von CuBr, während Br und NO_2 entweichen und sich vorübergehende Violettfärbungen aller Nuancen in der Fl. und an den Rohrwänden zeigen. A. C. CHRISTOMANOS.

Bildet beim Erhitzen mit AuBr die Verb. $AuBr,PBr_3$. L. LINDET (*Compt. rend.* **101**, 164; *J. prakt. Chem.* [2] **32**, 494; *Ber.* **18**, Ref. 530; *J. B.* **1885**, 567). — Greift bei höheren Tempp. Glas sehr stark an. SCHENCK.

ϑ) *Gegen organische Verbindungen.* — Wirkt stürmisch, aber ohne Flammenerscheinung auf absol. A., wobei sich wahrscheinlich auch Spuren von Estern oder Phosphinen bilden. A. C. CHRISTOMANOS. S. auch J. W. WALKER u.

F. M. G. JOHNSON (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 232; *J. Chem. Soc.* **87**, 1592; *C.-B.* **1905** II, 1664). — Einw. auf Glycerin und Phenol: A. C. CHRISTOMANOS.

d) *Verwendung.* — Zur Bromierung von organischen Säuren. J. VOLHARD.

e) *Analytisches.* — Jodometrische Bestimmung: E. RUPP u. A. FINCK (*Ber.* **35**, 3691; *C.-B.* **1902** II, 1432).

			LÖWIG
P	31	11.44	11.7
3Br	240	88.56	88.3
PBr_3	271	100.00	100.0

B. PBr_5. *Phosphorpentabromid.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Sublimiert beim Zusammenbringen von Br mit nicht zu viel Phosphor. BALARD. — 2. Man bringt PBr_3 mit Br zusammen. LÖWIG. Man setzt die berechnete Menge Br vorsichtig zu abgekühltem PBr_3, durchmischt und läßt die Mischung mehrere Tage ruhig stehen. BALARD. — 3. Br sinkt in PCl_3 zu Boden, ohne sich damit zu vermischen; setzt man aber noch etwas J hinzu, so werden unter heftiger Wärmeentwicklung PBr_5 und JCl_3 gebildet nach: $PCl_3 + J + 5Br = PBr_5 + JCl_3$. GLADSTONE. — 4. Leitet man PFl_3 in Br, welches auf —15° abgekühlt ist, bis zur Sättigung, so erhält man PFl_3Br_2 als bräunlich gefärbte Fl., welche allmählich nach: $5PFl_3Br_2 = 3PFl_5 + 2PBr_5$ zerfällt; das PBr_5 bleibt in dem Rohre, in welchem der Zerfall vor sich geht, zurück, während PFl_5 entweicht. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900), S. 179; *Compt. rend.* **100**, (1885) 272 u. 1348; **101**, (1885) 1490; *Ber.* **19**, (1886) Ref. 51; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 455 u. 468; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, 2; *J. B.* **1885**, 442). — 5. Neben $PSCl_3$ bei der Einw. von PCl_5 auf $PSBr_3$ nach: $5PSBr_3 + 3PCl_5 = 5PSCl_3 + 3PBr_5$. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 39; *J. B.* **1872**, 202). — 6. Man läßt P_4O_6 längere Zeit im geschlossenen Gefäße mit Bromdampf bei gewöhnlicher Temp. in Berührung. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 366; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — 7. Neben anderen Prodd. beim Durchleiten von HBr und $POCl_3$ durch ein auf 400° bis 500° erhitztes Glasrohr. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 814; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092). — 8. Neben $POBr_3$ bei der Einw. von O auf sd. PBr_3. E. DEMOLE (*Arch. phys. nat.* [3] **4**, 204; *C.-B.* **1880**, 643; *Bull. soc. chim.* [2] **34**, 201; *Ber.* **13**, 1980; *J. B.* **1880**, 385).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Citronengelb gefärbt; fest; kristallisiert nach dem Schmelzen rhomboedrisch, nach dem Sublimieren in Nadeln. BALARD. — Kurze, mit Pyramiden abgegrenzte Prismen. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON. — Wird durch langsames Abkühlen in roten, durch schnelles in gelben Kristallen erhalten; die rotgefärbten werden beim Reiben gelb. BAUDRIMONT. Bei der Zers. des PFl_3Br_2 bilden sich, wenn die Temp. langsam steigt, gelbe, wenn die Temp. schnell erhöht wird, mitunter durchsichtige rubinrote Kristalle von PBr_5, die durch Reiben ebenfalls gelb werden. MOISSAN. Die beiden Modifikationen verhalten sich gegen W. verschieden; das gelbe Prod. geht zuerst in das weiße $POBr_3$ über und dieses gibt dann mit W. eine farblose Lsg. Das rote Prod. löst sich anscheinend ohne vorherige B. von $POBr_3$ und gibt eine Lsg. von der Farbe des Bromwassers. Letztere Lsg. gibt, mit CS_2 geschüttelt, an diesen Br ab. Diese Verschiedenheit läßt sich mit der Annahme zweier allotroper Modifikationen nicht vereinigen. Das rote Prod. ist nicht PBr_5, sondern PBr_7. J. H. KASTLE u. L. O. BEATTY (*Am. Chem. J.* **23**, 505; *C.-B.* **1900** II, 159). — *Rhombisch bipyramidal*; a : b : c = 0.6032 : 1 : 0.4010. NORDENSKIÖLD (*Bihang. K. Vet. Akad. Förh. Stockh.* **2**, (1874), No. 2). — Sechsseitige Tafeln mit vorherrschendem b{010} und den weiteren Formen m{110} und o{111}, wozu noch a{100}, r{101}, c{001} und q{012} treten können. NORDENSKIÖLD wählte für m, o und q die weniger einfachen Indices {310}, {343} und {016}.

Beob. NORDENSKIÖLD
b : m = (010) : (110) = *58°54′ (angenähert)
c : r = (001) : (101) = *33°37′ („).

GROTH (*Chem. Kryst.* I, (1906) 231).

Mol.-Gew. gef. in $POCl_3$: 153.81, 175.34, 182.40, 190.64, 193.50 und 211.14; in C_6H_6: 213.70, 204.25, 205.47, 231.15, 211.81 und 211.11. G. ODDO u. M. TEALDI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 436; *C.-B.* **1904** I, 918). — Leitfähigkeit in SO_2 und $AsCl_3$: P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, 385; *C.-B.* **1903** I, 1208). — Die Dissoziation von PBr_5 in Lsgg. von CS_2 und CCl_4 erreicht schnell einen Grenzwert. J. H. KASTLE u. W. A. BEATTY (*Am. Chem. J.* **21**, 392; *C.-B.* **1899** II, 9).

Bildungswärme nach J. OGIER (*Compt. rend.* **92**, 85; *Ber.* **14**, 500; *J. B.* **1881**, 1126):

$P + Br_5$ (fl.) = PBr_5 (fest) . . . . . . + 63500 cal.;
$P + Br_5$ Gas) = PBr_5 (fest) . . . . . . + 83000 cal.;
$P + Br_5$ (fest) = PBr_5 (fest) . . . . . . + 62300 cal.;
$PBr_3 + Br_2$ (fl.) = PBr_5 (fest) . . . . . . + 20300 cal.

Schmilzt bei mäßigem Erhitzen zu einer roten Fl., welche bei stärkerem Erhitzen rote Dämpfe entwickelt, BALARD; dabei (bei 100°) werden PBr_3 und freies Br gebildet, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen. GLADSTONE. — Leitet man CO_2 in einen im Wasserbade erhitzten Kolben mit PBr_5, so diffundiert das Br, während PBr_3 zurückbleibt. BAUDRIMONT.

c) *Chemisches Verhalten.* α) *Verhalten an der Luft.* — Bildet an der Luft dicke, stechend riechende Nebel, BALARD, und zerfließt an feuchter Luft unter B. von $POBr_3$. GLADSTONE; T. E. THORPE u. A. E. TUTTON.

β) *Verhalten gegen Elemente.* — Wird durch H nicht reduziert. BALARD. — S wirkt nicht in der Kälte; beim Erhitzen wird Geruch nach Schwefelbromid und eine Fl. erhalten. GLADSTONE. — Wird durch Cl in freies Br und Phosphortrichlorid zersetzt. BALARD. — J bildet eine rote Fl., welche PBr_3 und JBr_3 enthält nach: $PBr_5 + 2J = 2PBr_3 + 2JBr_3$. GLADSTONE. — Metalle bilden beim Erhitzen die entsprechenden Bromide und Phosphide. BALARD. — Bei der Einw. von PBr_5 auf Au bei Ggw. von Br wird $AuBr_3,PBr_5$ gebildet. L. LINDET (*Compt. rend.* **101**, 164; *J. prakt. Chem.* [2] **32**, 494; *Ber.* **18**, Ref. 530; *J. B.* **1885**, 567). — Reagiert mit Pt bei 170° bis 200° unter B. von $[PtBr_2(PBr_3)]_2$. A. ROSENHEIM u. W. LEVY (*Z. anorg. Chem.* **43**, 34; *C.-B.* **1905** I, 504).

γ) *Gegen Wasser, Säuren, deren Anhydride und Halogenide.* — Wird durch W. unter Wärmeentwicklung zu H_3PO_4 und HBr zersetzt. BALARD. — Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 wird hauptsächlich HBr, Br, SO_2 und Schwefelbromid gebildet. FR. CLAUSNITZER (*Ber.* **11**, 2012; *J. B.* **1878**, 208). — $P_2O_3Cl_4$ wirkt nach: $P_2O_3Cl_4 + PBr_5 = 2POCl_2Br + POBr_3$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). — B_2O_3 wirkt schwierig ein unter B. von etwas BBr_3. GUSTAVSON (*Ber.* **3**, 426; *Z. Chem.* **1870**, 521; *J. B.* **1870**, 285).

δ) *Gegen NH_3 und PH_3.* — Leitet man trockenes NH_3 in eine Lsg. von PBr_5 in CCl_4, so bildet sich $PBr_5,9NH_3$. A. BESSON (*Compt. rend.* **111**, (1890) 972; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 67; *C.-B.* **1891** I, 253. — PH_3 bildet zunächst PBr_3 und HBr nach: $3PBr_5 + PH_3 = 4PBr_3 + 3HBr$, dann auch P nach: $PBr_3 + PH_3 = 2P + 3HBr$. GLADSTONE.

ε) *Gegen H_2S und Sulfide.* — Erwärmt sich in H_2S, entwickelt HBr und bildet $PSBr_3$ nach: $PBr_5 + H_2S = PSBr_3 + 2HBr$. BAUDRIMONT. — Beim Erhitzen von $P_2S_3Br_4$ mit PBr_5 entsteht $PSBr_3$. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 26; *Ber.* **5**, 4; *J. B.* **1872**, 201). — Sb_2S_3 wirkt schnell ein und bildet unter lebhafter Wärmeentwicklung $SbBr_3$ und $PSBr_3$ nach: $3PBr_5 + Sb_2S_3 = 3PSBr_3 + 2SbBr_3$. BAUDRIMONT.

ζ) *Gegen Oxyde und Salze.* — CuO und HgO bilden die entsprechenden Bromide und Phosphate, LÖWIG; PbO erglüht mit PBr_5. BAUDRIMONT. — Bringt man eine Lsg. von BBr_3 in CS_2 in eine solche von PBr_5, so scheiden sich unter Wärmeentwicklung Kristalle von BBr_3,PBr_5 aus. TARIBLE (*Compt. rend.* **116**, 1521; *Ber.* **26**, Ref. 673; *C.-B.* **1893** II, 352).

η) *Gegen organische Verbindungen.* — Entwässerte $H_2C_2O_4$ reagiert nach: $H_2C_2O_4 + PBr_5 = POBr_3 + 2HBr + CO + CO_2$. BAUDRIMONT. — Wirkt auf Eisessig nach: $PBr_5 + CH_3COOH = POBr_3 + CH_3COBr + HBr$. H. RITTER (*Ann.* **95**, 210; *Pharm. C.-B.* **1855**, 815; *J. B.* **1855**, 301). — Weiteres vgl. Handbücher der organischen Chemie.

	MOISSAN Berechnet von	A. MOISSAN			B. MOISSAN		LÖWIG	THORPE u. TUTTON
P	7.192	6.90	7.31	6.98	7.06	7.28	6.8	7.57
5Br	92.808	92.54	92.56	92.87	92.89	92.79	93.2	93.32
PBr_5	100.000	99.44	99.87	99.85	99.95	100.07	100.0	100.89

A) Gelbes Prod., B) Rotes Prod. In A) ferner gef. 92.82, 92.69 % Br; in B) 92.96 %. MOISSAN.

C. PBr_7. *Phosphorheptabromid.* — Beim Erhitzen der gelben Modifikation von PBr_5 mit der berechneten Menge Br im geschlossenen Rohre auf 90°. — Durchsichtige, rotgefärbte prismatische Kristalle. In W. anscheinend ohne B. von $POBr_3$ löslich. Die Lsg. besitzt die Farbe des Bromwassers und gibt beim Schütteln mit CS_2 an diesen Br ab. Identisch mit der roten Modifikation von PBr_5. [? GTBR.] (Vgl. S. 357). J. H. KASTLE u. L. O. BEATTY (*Am. Chem. J.* **29**, 505; *C.-B.* **1900** II, 159).

PHOSPHOR, BROM UND WASSERSTOFF.

PH_4Br. Sog. Phosphoniumbromid.

A. *Bildung und Darstellung.* — 1. Man läßt in Gasform trockenen PH_3 mit HBr zusammentreten. Bringt man $SiBr_4$ mit wenig W. (welches SiO_2 und HBr bildet) unter eine mit PH_3 gefüllte Glocke, so kristallisiert an den Wandungen PH_4Br aus. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 91; *Pogg.* **24**, (1832) 344). — 2. Man leitet einen Strom von PH_3 in eine k. gesättigte Lsg. von HBr, filtriert den Nd. ab, preßt ihn und sublimiert ihn in geschlossenen Röhren. J. OGIER (*Compt. rend.* **89**, 705; *Bull. soc. chim.* [2] **32**, 484; *Ber.* **12**, 2379; *J. B.* **1879**, 119; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, (1880) 5; *J. B.* **1880**, 113). — 3. HgBr zersetzt PH_4J in HgJ und PH_4Br, dem jedoch noch PH_4J beigemengt ist. SERULLAS. — 4. Beim Erhitzen von gewöhnlichem P mit konz. wss. HBr auf 100° bis 120° im geschlossenen Rohre sublimiert PH_4Br. Füllt man, um eine Dissoziation der wss. HBr zu verhindern, die Röhre fast völlig an, so kann man fast den vierten Teil des angewandten HBr in sublimiertes PH_4Br verwandeln. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, 883; *Ber.* **13**, 2410; *J. B.* **1880**, 273). — HBr wird durch feuchten roten P am Sonnenlichte zersetzt: an den Gefäßwandungen setzen sich Kristalle ab, die wahrscheinlich nach: $2P + 3H_2O + HBr = PH_4Br + H_3PO_3$ entstanden sind. A. RICHARDSON (*J. Chem. Soc.* **51**, 801; *Ber.* **20**, Ref. 762; *J. B.* **1887**, 365). — 5. Will man mit PH_4Br, das schlecht zu behandeln ist, arbeiten, so kann man es auch direkt in der betreffenden indifferenten, mit HBr versetzten Fl. durch Zuleiten von PH_3 darstellen. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 962).

B. *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose durchsichtige oder undurchsichtige, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Würfel. SERULLAS. Weiße, kristallinische Masse. A. BESSON. — Kp. etwa 30°. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **68**, (1838) 430). — DD. 1.906 (ber. 1.98668). BINEAU. — Bildungswärme: PH_3 (Gas) + HBr (Gas) = PH_4Br (fest) .... +23030 cal.; Br (fl.) + H_4 + P (fest) = PH_4Br ....

+44100 cal. J. Ogier. — Zersetzungswärme: PH_3,HBr + W. = PH_3 (Gas) + HBr (gel.) .... —3030 cal. J. Ogier.

Dissoziation des PH_4Br für sich und bei Ggw. von überschüssigem PH_3 nach Isambert (*Compt. rend.* **96**, 643; *Ber.* **16**, 947; *J. B.* **1883**, 187):

Temp.	Maximalspannung im Vakuum	Spannung des überschüssigen PH_3	Gesamtdruck beobachtet	Gesamtdruck berechnet
	mm	mm	mm	mm
7.6°	118.6	299.3	321.6	321.9
9.6°	142.6	287.6	325.7	321.0
10.0°	148.6	286.3	326.4	322.5
12.5°	175.0	287.7	333.0	322.9
12.5°	176.3	287.8	333.3	337.6
13.6°	180.9	284.2	336.9	366.6
14.3°	188.2	282.9	337.3	339.7
19.8°	266.8	262.8	364.2	374.0

Dissoziation des PH_4Br bei überschüssigen Komponenten nach Isambert:

Temp.	Spannung des überschüssigen PH_3	Gesamtdruck beobachtet	Gesamtdruck berechnet	Spannung des überschüssigen HBr	Gesamtdruck beobachtet	Gesamtdruck berechnet
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
8.0°	186.3	228.2	227.4	230.6	262.9	261.7
9.6°	180.2	231.2	229.8	228.0	265.2	268.9
10.0°	178.4	232.0	232.0	227.1	265.6	271.3
12.5°	177.5	248.0	249.3	219.2	282.3	281.3
13.6°	173.7	247.3	250.7	220.2	286.1	285.1
14.3°	172.1	249.9	255.0	218.4	285.0	288.3
20.4°	147.1	297.5	311.7	190.9	331.3	334.6

Dissoziation des PH_4Br als Vorlesungsversuch: G. S. Newth (*Chem. N.* **64**, (1891) 301; *C. B.* **1892** I, 146; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 192). — Gleichheit zwischen Fl. und Dampf ließ sich nicht erzielen: J. H. van't Hoff (*Ber.* **18**, 2089; *Rec. trav. Chim. Pays-Bas* **4**, 305; *J. B.* **1885**, 78.

C. *Chemisches Verhalten.* — Zerfällt mit W. unter heftigem Kochen in HBr und in schwerentzündlichen PH_3. Serullas. — Reagiert mit $POCl_3$ bei gewöhnlicher Temp. nicht, beim Erwärmen im geschlossenen Rohre auf gegen 50° nach: $POCl_3 + PH_4Br = 3HCl + HBr + P_2O$. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 962; *Compt. rend.* **132**, 1556; *C.-B.* **1901** II, 263). — $COCl_2$ wirkt bei 0° langsam ein; bei 50°, besonders in geschlossenen Röhren, tritt sehr lebhafte Rk. nach: $6PH_4Br + 5COCl_2 = 10HCl + 6HBr + 5CO + 2PH_3 + P_4H_2$ ein. A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 140; *Ber.* **29** Ref. 165; *C.-B.* **1896** I, 533).

PHOSPHOR, BROM UND SAUERSTOFF.

A. $POBr_3$. *Bromid der Orthophosphorsäure.* a) *Bildung und Darstellung.* 1. PBr_5 zerfließt in feuchter Luft zu dem zähen, rötlich gefärbten Oxybromid. Gladstone. — 2. Wird neben Acetylbromid bei der Einw. von PBr_5 auf Eisessig nach: $PBr_5 + CH_3COOH = POBr_3 + CH_3.COBr + HBr$ erhalten. H. Ritter (*Ann.* **95**, 210; *Pharm. C.-B.* **1855**, 815; *J. B.* **1855**, 301). — 3. Bei der Einw. von Oxalsäure auf PBr_5 nach: $PBr_5 + H_2C_2O_4 = POBr_3 + 2HBr + CO + CO_2$. Baudrimont. Man bringt 5 T. PBr_5 in groben Stücken mit 1 T. getrockneter Oxalsäure zusammen, schüttelt, so daß unvollständige Mischung entsteht, wobei HBr mit etwas Br

entweicht, und destilliert. Es geht unter 180° durch PBr_3 verunreinigtes, dann reines $POBr_3$ über. BAUDRIMONT. — 4. Bei der Einw. von W. oder CH_3COOH auf PCl_3Br_2 nach: $3PCl_3Br_2 + 3H_2O = 2POCl_3 + POBr_3 + 3HCl + 3HBr$, bezw. nach: $2PCl_3Br_2 + 3CH_3COOH = 3CH_3COCl + POBr_3 + POCl_3 + HBr + H_2O$. Die erstere Rk. kann auch zur Darst. von $POBr_3$ benutzt werden. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 242; *J. B.* **1870**, 277). — 5. Neben P_2O_5 bei der Einw. von N_2O_4 oder N_2O_3 auf stark abgekühltes PBr_3. GEUTHER u. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). — 6. Bei der Einw. von PBr_5 auf $P_2O_3Cl_4$ nach: $PBr_5 + P_2O_3Cl_4 = POBr_3 + 2POBrCl_2$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). — 7. Neben anderen Prodd. beim Durchleiten von HBr und $POCl_3$ durch ein auf 400° bis 500° erhitztes Glasrohr. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 814; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092). — 8. Bei der Einw. von Br bei Ggw. von CCl_4 auf P_2O. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 962). — 9. Neben PO_2Br bei der Einw. von Br auf P_4O_6 wahrscheinlich nach: $P_4O_6 + 4Br_2 = 2POBr_3 + 2PO_2Br$. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1021; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 366; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — 10. Neben PBr_5 bei der Einw. von O auf sd. PBr_3 (vgl. S. 355). E. DEMOLE (*Arch. phys. nat.* [3] **4**, 204; *C.-B.* **1880**, 643; *Bull. soc. chim.* [2] **34**, 201; *Ber.* **13**, 1980; *J. B.* **1880**, 365).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, großblättrige Kristallmasse, H. RITTER, in dünnen Blättchen farblos, in Masse orange gefärbt. BAUDRIMONT. (Schwere, zwischen 170° und 200° sd. Fl. GLADSTONE.) — D. 2.822, H. RITTER. — F. 45° bis 46°, RITTER; 55°, BAUDRIMONT; 45°, T. E. THORPE u. A. E. TUTTON; 56°, A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 764; *C.-B.* **1897** I, 962). — Erstarrt nach wiederholtem Schmelzen schwierig. BAUDRIMONT. — Kp. 195°, RITTER; 193°, BAUDRIMONT; 195° (korr.), T. E. THORPE u. A. TUTTON. $Kp._{758}$ 193°, P. WALDEN. — DD. 10.06 (ber. 9.916). GLADSTONE. — Mol.-Gew. nach der Siedepunktsmethode gefunden in CCl_4: 287 und 310; in C_6H_6: 352 und 334; nach der Gefrierpunktsmethode in C_6H_6: 308 und 293; ber. für $POBr_3$: 287. G. ODDO u. E. SERRA (*Gazz. chim. ital.* **29** II, 325; *C.-B.* **1899** II, 1090). G. ODDO (*Gazz. chim. ital.* **31** II, 222; *C.-B.* **1901** II, 1194). — *Bildungswärme:* $P + O + Br_3$ (fl.) = $POBr_3$ (fest) .... + 108000 cal.; $P + O + Br_3$ (Gas) = $POBr_3$ (fest) .... + 120000 cal. J. OGIER (*Compt. rend.* **92**, 83; *Ber.* **14**, 500; *J. B.* **1881**, 1126). — Löst sich in konz. H_2SO_4, daraus durch W. fällbar, GLADSTONE; in $CHCl_3$, CS_2, BAUDRIMONT; in Ae. und Terpentinöl. GLADSTONE. — Ist ein Leiter; in der Lsg. ist wahrscheinlich das Ion $PO^{\cdots}$ vorhanden. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **43**, 385; *C.-B.* **1903** I, 1208).

c) *Chemisches Verhalten.* — Wird durch Cl unter Ausscheidung von Br zersetzt. GLADSTONE. — Br bildet anfangs gelbgefärbte Kristalle, dann eine Fl., welche beim Erwärmen wieder in Br und $POBr_3$ zerfällt. GLADSTONE. — Wird durch P auch beim Sieden nicht angegriffen. BAUDRIMONT. — Greift Metalle nicht an, GLADSTONE; nach BAUDRIMONT werden Sn und Sb in Bromverbindungen verwandelt. — Nicht mischbar mit W.; zersetzt sich damit langsam in H_3PO_4 und HBr. GLADSTONE. — H_2S scheint $PSBr_3$ zu bilden, BAUDRIMONT. $POBr_3$ löst sich in fl. H_2S auf und liefert beim Eindampfen ein Prod., welches zu etwa 40% aus $PSBr_3$ besteht. Läßt man die Lsg. von $POBr_3$ in H_2S längere Zeit mit P_2O_5 in Berührung, so findet sich nach dem Eindampfen der Lsg. ein erheblicher Teil des P sogar als P_2S_5 vor. A. STOCK (*Ber.* **39**, 1999; *C.-B.* **1906** IIa, 404). — $SbCl_3$ wirkt heftig unter B. von $POCl_3$, PBr_3, $SbBr_3$, Phosphorsulfid und vielleicht auch von Antimonoxybromid. BAUDRIMONT. — Bildet mit Alkohol Äthylbromid. BAUDRIMONT.

	Ritter			Gladstone		Baudrimont	
P	11.11	10.64	11.29	10.77		10.801	10.243
O	5.56	6.03				5.576	
3Br	83.33	83.33	83.06	82.50	83.11	83.623	83.925
$POBr_3$	100.00					100.000	

B. PO_2Br. *Bromid der Metaphosphorsäure.* — Bleibt bei der Dest. des bei der Einw. von Br auf P_4O_6 erhaltenen Prod., wahrscheinlich gebildet nach: $P_4O_6 + 4Br_2 = 2PO_2Br + 2POBr_3$, zurück. T. E. Thorpe u. A. E. Tutton (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1021; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 366; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147).

Ein Pyrophosphorylbromid durch Einw. von N_2O_4 oder N_2O_3 auf PBr_3 darzustellen, gelang nicht; es entsteht hierbei nur $POBr_3$ und P_2O_5. A. Geuther u. A. Michaelis (*Ber.* 4, 768; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 252).

PHOSPHOR, BROM UND STICKSTOFF.

A. $PNBr_2$. *Phosphornitrilbromid.* — 1. In sehr geringer Menge beim Erhitzen von $PBr_5,9NH_3$ unter 2 bis 3 cm Druck auf ungefähr 200°. — 2. Ebenfalls in sehr geringer Menge beim Erhitzen des bei der direkten Einw. von NH_3 auf PBr_5 entstehenden Prod. — 3. Man sättigt PBr_5 mit trockenem NH_3 unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und erhitzt das so entstehende weiße Prod. mit ungefähr der doppelten Menge PBr_5 in geschlossenen Röhren 12 Stunden lang auf 250° bis 275°. Das halbflüssige Reaktionsprodukt wird im Ölbade unter vermindertem Drucke destilliert, wobei bei 200° die Kristalle sublimieren; man sublimiert diese zur Reinigung noch einmal im Vakuum um. — Farblose, anscheinend rhomboedrische, stark lichtbrechende Kristalle, welche bei 188° bis 190° schmelzen und im Vakuum bei 150° zu sublimieren beginnen. — Unl. in W.; l. in Ae.; wl. in CCl_4 und Schwefelkohlenstoff. — Ber. 6.83 % N, 78.05 % Br; gef. 7.19 % N, 79.15 % Br. — A. Besson (*Compt. rend.* **114**, 1479; *Ber.* **25**, Ref. 663; *C.-B.* **1892** II, 203).

B. *Phosphorpentabromid-Ammoniak.* $PBr_5,9NH_3$. — Man leitet zu in CCl_4 in der Kälte gelöstem PBr_5 einen langsamen Strom von trockenem NH_3 unter sorgfältiger Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung und vertreibt, wenn die Rk. beendet ist, den überschüssigen CCl_4. — Amorphe, weiße, homogene Masse; an der Luft und beim Erhitzen im Vakuum beständig. A. Besson (*Compt. rend.* **111**, (1890) 973; *C.-B.* **1891** I, 253; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 67). — Zersetzt sich unter 2 bis 3 cm Druck bei ungefähr 200° zu $PNBr_2$. A. Besson (*Compt. rend.* **114**, 1479; *Ber.* **25**, Ref. 663; *C.-B.* **1892** II, 203).

		A. Besson			
		a)		b)	
Br	68.493	67.868	68.904		
P	5.308	5.134	4.990		
NH_3	26.199			24.91	25.88
$PBr_5,9NH_3$	100.000				

a) A. Besson (*Compt. rend.* **111**, (1890) 973); b) A. Besson (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1479).

PHOSPHOR, BROM UND SCHWEFEL.

Übersicht: A. *Phosphorsulfobromide.* a) $PSBr_3$. α) Wasserfrei, S. 363. — β) Mit 1 Mol. H_2O, S. 364. — b) P_2SBr_6, S. 365. — c) PS_2Br_2, S. 365. — d) $P_2S_3Br_4$, S. 365. — B. $SPBr_2(SH)$, S. 366.

A. *Phosphorsulfobromide.* a) $PSBr_3$. α) *Wasserfreies.* I. *Bildung.* — 1. Beim Erhitzen von PBr_3 mit Schwefel. BAUDRIMONT (*Bull. soc. chim.* **3**, (1861) 118; *Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, (1864) 58; *Z. Chem.* **1862**, 120; *J. B.* **1861**, 138; **1864**, 139). — 2. Beim Zusammenbringen von PBr_5 mit Sb_2S_3. BAUDRIMONT. — 3. Bei der Einw. von H_2S auf PBr_5 nach: $PBr_5 + H_2S = PSBr_3 + 2HBr$. BAUDRIMONT. So erhielt schon GLADSTONE (*Phil. Mag.* **35**, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40; *J. B.* **1849**, 244) diese Verb., ohne sie aber richtig zu erkennen. — 4. Bei der Zers. von $P_2S_3Br_4$ durch Wasser. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 777; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 333; *J.* B. **1871**, 253; *Ber.* **5**, 4; *Ann.* **164**, 36; *J. B.* **1872**, 202). — 5. Bei der Einw. von Br auf eine Lsg. von gleichen Teilen P und S in CS_2. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, (1872) 36). — 6. Beim Erhitzen von $PSBr_3,H_2O$ auf seinen Schmelzpunkt. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, (1872) 44). — 7. Neben anderen Prodd. beim Überleiten von HBr und $PSCl_3$ über Bimsstein bei 400° bis 500°. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1057; *Ber.* **29**, Ref. 486; *C.-B.* **1896** II, 11). — 8. Beim Erhitzen von $PSClBr_2$ neben anderen Produkten. A. BESSON. — 9. Wahrscheinlich neben einem Thiosäurebromid, etwa $SPBr_2(SH)$ (vgl. S. 286), bei der Einw. von wasserfreiem HBr auf Triammoniumtrithioorthophosphat. A. STOCK (*Ber.* **39**, 1998; *C.-B.* **1906** IIa, 404).

II. *Darstellung.* — 1. Man destilliert 8½ T. PBr_3 mit 1 T. Schwefelblumen, gießt das entstandene Gemenge von PBr_3 und $PSBr_3$ in k. W., wodurch PBr_3 zersetzt wird und $PSBr_3$, nötigenfalls nach dem Abgießen der Fl. und Aufgießen von frischem, k. W., sich in eine gelbgefärbte, kugelförmige, feste Masse verwandelt. Diese wird auf dem Filter ausgewaschen, zwischen Papier und im Vakuum getrocknet, geschmolzen, von dem sich dabei noch ausscheidenden W. und von S (welcher durch die Einw. des W. auf $PSBr_3$ entsteht) getrennt, nochmals destilliert, mit W. behandelt und geschmolzen. BAUDRIMONT. — Man reinigt das Prod. durch Waschen mit W. und Abpressen zwischen Filtrierpapier. E. MAC IVOR (*Chem. N.* **29**, 116; *J. B.* **1874**, 225). — 2. Man löst gleiche Teile P und S für sich in CS_2 auf, vereinigt dann die klaren Lösungen und läßt unter beständigem Abkühlen aus einem Scheidetrichter 8 T. Br zutropfen. Nach beendigter Einw. destilliert man den CS_2, zuletzt im Strome von CO_2, ab. Man erhält so eine meistenteils trüb aussehende Fl., die man nun mit großer Flamme möglichst schnell destilliert. Das zuerst Übergehende fängt man zweckmäßig als noch etwas CS_2-haltig für sich auf. So geht viel $PSBr_3$ unzersetzt über, das sich teils im Halse der Retorte, teils in der Vorlage aus der darin übergehenden Fl. in Kristallen absetzt. Das übrige $PSBr_3$ wird erhalten, indem man den fl. Inhalt der Retorte so lange mit immer frischen Mengen W. behandelt, bis das anfänglich gelbgefärbte, am Boden liegende Öl zu einer festen Masse erstarrt ist. Diese, welche ein Vereinigungsprodukt von $PSBr_3$ und W. ist (s. unten bei β)), wird, nachdem sie durch Abpressen mit Filtrierpapier möglichst getrocknet ist, in CS_2 gelöst, die Lsg. mit $CaCl_2$ möglichst vom W. befreit und dann der CS_2 in CO_2 abdestilliert. Das $PSBr_3$ bleibt dann als gelbgefärbte Fl. zurück, welche meistenteils erst bei der Berührung mit einem festen Körper zu einer strahlig kristallinischen Masse erstarrt. A. MICHAELIS. — 3. Man extrahiert in einem Rückflußschießrohre Triammoniumtrithiophosphat (s. S. 286) mit wasserfreiem HBr, bringt das gelbbraungefärbte Öl mit W. in Berührung, löst das sich bildende $PSBr_3,H_2O$ in CS_2, entwässert die Lsg. mit $CaCl_2$ und dampft den CS_2 ab. A. STOCK. (Vgl. oben.)

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Schön citronengelb gefärbte Blättchen oder amorphe Kugeln von ekelerregendem Geruche. BAUDRIMONT. Gelbgefärbte Oktaeder des regulären Systems, welche aus einer Lsg. in PBr_3 gut ausgebildet erhalten werden können, oder im geschmolzenen Zustande eine gelbgefärbte, strahlig kristallinische Masse von aromatisch stechendem, die Augen heftig reizendem Geruche. A. MICHAELIS; MAC IVOR. Bei gewöhnlicher Temp. fest; gelblich gefärbt. A. BESSON. — D. 2.72. BAUDRIMONT. $D.^{17}$ 2.85. A. MICHAELIS. D. 2.87. MAC IVOR. — Schmilzt bei 39°, BAUDRIMONT, bei 38°, A. MICHAELIS, bei 36.4°, MAC IVOR, bei 38°, A. STOCK, zu einer gelblich gefärbten, lichtbrechenden Fl., welche beim Erkalten geraume Zeit fl. bleibt, BAUDRIMONT, in kleineren Mengen tage-, ja wochenlang, A. MICHAELIS, und sich beim Festwerden erwärmt. Sie färbt sich beim Erwärmen braun, gerät bei 175° unter Entw. von grünlich gefärbten Dämpfen ins Sieden; dabei destilliert zu Anfang PBr_3, dann, indem die Temp. auf 212° bis 215° steigt, unzersetztes $PSBr_3$, während S und Phosphorsulfid zurückbleiben. BAUDRIMONT. — Bei der langsamen Dest. entsteht P_2SBr_6. A. MICHAELIS. — Ist nicht entzündlich. BAUDRIMONT. — Raucht an feuchter Luft. BAUDRIMONT. — Ll. in Ae., CS_2, A. MICHAELIS, MAC IVOR, in PCl_3 und PBr_3. A. MICHAELIS. — Es löst S und $CHCl_3$. BAUDRIMONT.

IV. *Chemisches Verhalten.* — Zersetzt sich mit Cl in Br oder Chlorbrom und $PSCl_3$ oder bei Gegenwart von überschüssigem Cl statt dessen in PCl_5 und Schwefelchlorid und greift Metalle an. BAUDRIMONT. — Es zersetzt sich mit W. in HBr, H_3PO_4, H_2S und etwas Schwefel. BAUDRIMONT. — Es ist gegen W. ziemlich beständig; in der Kälte wird es erst nach längerer Zeit von W. angegriffen, beim Erhitzen geht die Einw. zwar schneller vor sich, ein großer Teil des Bromides geht aber unzersetzt mit den Wasserdämpfen über, wobei sich HBr, viel H_3PO_3 und S und wenig H_3PO_4 und H_2S bilden. A. MICHAELIS; MAC IVOR. — Von konz. HNO_3 oder KOH wird es stürmisch zersetzt. BAUDRIMONT. — Zersetzt sich mit (wss.?) NH_3 in der Kälte schwierig, beim Erhitzen leicht unter B. von S, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2HPO_3$ und $(NH_4)_3PO_4$. A. MICHAELIS. — Erhitzt sich mit Alkoholen unter B. der entsprechenden Äthylbromide, BAUDRIMONT; es bildet mit A. den Ester $PS(OC_2H_5)_3$. A. MICHAELIS. — Setzt sich mit PCl_5 nach: $5PSBr_3 + 3PCl_5 = 5PSCl_3 + 3PBr_5$ um. A. MICHAELIS.

	Berechnet von A. MICHAELIS		BAUDRIMONT	GLADSTONE				BAUDRIMONT	A. STOCK	
P	10.23	10.01	10.24	15.6		13 6	12.8	10.16	10.24	10.36
S	10.56	10.60	10.56	5.2	5.0	5.4	5.7	10.67	10.58	9.67
3Br	79.21	79.10	79.20		81.6			78.66	79.17	78.43
$PSBr_3$	100.00	99.71	100.00					99.49	99.99	98.46

β) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Gießt man die Verb. P_2SBr_6 in W. und befördert man die Zers. durch häufiges Umrühren, Abgießen des HBr enthaltenden W. und Ersetzen desselben durch frisches, so erstarrt die zuerst als gelbgefärbtes Öl am Boden liegende Verb. zu einer festen, kristallinischen, an der Luft nicht rauchenden Masse, die man mit Filtrierpapier abpreßt und dann über konz. H_2SO_4 oder über KOH vollständig trocknet. — Schön gelbgefärbte, kristallinische Masse von aromatischem, die Augen reizendem Geruche, welcher beim Abpressen der Verb. mit Fließpapier besonders unangenehm hervortritt. Raucht anfangs nicht an der Luft; nach einigen Tagen bildet sich jedoch HBr, indem eine allmähliche Zers. der Verb. eintritt. — $D.^{18}$ 2.7937. — F. 35°. Das Prod. zersetzt sich beim F. in W. und reines $PSBr_3$. — Gegen die Auffassung, daß das Prod. eine atomistische Verb. ist, spricht die Tatsache, daß

beim Lösen der Verb. in CS_2 das W. abgeschieden wird und sich dann durch $CaCl_2$ entfernen läßt. — Ber. 5.607% H_2O; gef. 5.96%, 5.41%. — A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 43; *J. B.* **1872**, 204).

b) P_2SBr_6. — 1. Bei der Dest. von $P_2S_3Br_4$ geht ziemlich konstant bei 205° eine gelblich gefärbte Fl. über, welche im wesentlichen aus P_2SBr_6 besteht und durch mehrmalige Dest. von dem mitübergegangenen $PSBr_3$ befreit werden kann. — 2. Bei der langsamen Dest. von $PSBr_3$. — Erstarrt in einer Kältemischung von Eis und NaCl zu einer weißen, bei —5° wieder schmelzenden Masse. Siedet bei 205° unter teilweiser Zers., so daß es durch vielfach wiederholte Dest. gänzlich in S und PBr_3 zerlegt werden kann. — Zersetzt sich mit W. unter B. von $PSBr_3,H_2O$. — Ist wohl als eine molekulare Verb. von $PSBr_3$ mit PBr_3 zu betrachten. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 41; *J. B.* **1872**, 204).

		A. MICHAELIS	
2P	10.80	10.70	11.12
S	5.59	6.10	5.56
6Br	83.61	84.10	83.70
P_2SBr_6	100.00	100.90	100.38

c) PS_2Br. *Metaphosphorsulfobromid.* — Bei der Darst. des $P_2S_3Br_4$ aus P_2S_3 und Br (s. unten) bleibt beim Lösen des Rohprodukts in Ae. eine sehr dickflüssige, gelbgefärbte Substanz ungelöst, die durch Auflösen in CS_2, Filtrieren und Verjagen des CS_2 im Strome von CO_2 gereinigt, aber doch nicht im völlig reinen Zustande erhalten werden kann. Die B. des PS_2Br erklärt sich dadurch, daß das P_2S_3 immer noch P_2S_5 enthält. — Zersetzt sich mit W. und Alkalien in sehr komplizierter Weise, analog dem $P_2S_3Br_4$ (s. d)) und bildet mit A. einen sehr schön kristallisierenden Ester $S_3P_2(OC_2H_5)_2(SC_2H_5)_4$. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 29; *Ber.* **5**, 4; *J. B.* **1872**, 202).

d) *Pyrophosphorsulfobromid.* $P_2S_3Br_4$. — Man übergießt 100 g möglichst fein gepulvertes P_2S_3 mit CS_2 und läßt aus einem Scheidetrichter 200 g mit CS_2 verd. Br (gleiche Vol.) hinzutropfen, während das Gefäß durch k. W. gekühlt wird. Falls man durch Schütteln des Kolbens dafür sorgt, daß das zufließende Br immer in möglichst vielfache Berührung mit dem in CS_2 unlöslichen P_2S_3 kommt, so verschwindet die Farbe des Br sofort und man erhält nach Beendigung der Einw. eine nur schwach rotgefärbte Fl., während gleichzeitig das P_2S_3 fast völlig verschwunden ist. Man destilliert den CS_2 im Wasserbade bei einer 80° nicht übersteigenden Temp. ab und entfernt die letzten Reste CS_2 durch einen Strom von trockenem CO_2. Zur Reinigung wird das rückständige Öl mit Ae. ausgezogen und die klar abgegossene Fl. bei möglichst niederer Temp. durch Dest. in CO_2 vom Ae. befreit. — Hellgelbgefärbte ölige Fl., welche an der Luft stark raucht und sich dabei unter Abscheidung von S trübt. Ihr Geruch ist zugleich aromatisch und stechend, erinnert an den des $PSBr_2$, ist jedoch noch unangenehmer als dieser. — $D.^{17}$ 2.2621. — Nicht ohne Zers. destillierbar; zerfällt bei höherer Temp. in S, P_2S_5 und P_2SBr_6. Wahrscheinlich zersetzt es sich dabei zunächst nach: $3P_2S_3Br_4 = P_2S_5 + 4PSBr_3$ und aus $PSBr_3$ entsteht dann sekundär P_2SBr_6 und freier Schwefel. — Zersetzt sich mit W. in S, $PSBr_3$, H_2S, H_3PO_3 und eine Thiophosphorsäure, wahrscheinlich $P_2S_3(OH)_4$. — Die Einw. von Alkalien ist der des W. analog, nur daß sie stürmischer verläuft und weder S noch $PSBr_3$ abgeschieden werden. — Durch Einw. von A. bilden sich Triäthylpyrophosphorsulfobromid, $P_2S_3(OC_2H_5)_3Br$, Pyrothiophosphorsäureäthylester, $P_2S_3(OC_2H_5)_4$ und Diäth-

oxyldiäthylsulfylpyrosulfophosphorsäureester, $P_2S_3(OC_2H_5)_2(SC_2H_5)_2$. — PBr_5 reagiert beim Erhitzen unter B. von $PSBr_3$. A. MICHAELIS (*Ann.* **164**, 24; *Ber.* **5**, 4; *J. B.* **1872**, 201).

			MICHAELIS	
2P	12.97	12.69	12.83	12.86
3S	20.08	20.01	20.21	20.15
4Br	66.95	66.63	66.60	66.72
$P_2S_3Br_4$	100.00	99.33	99.64	99.73

B. $SPBr_2(SH)$ (?). *Thiophosphorsäurebromid.* — Vgl. oben S. 363 und S. 286, Abs. 1.

PHOSPHOR, BROM UND FLUOR BZW. CHLOR.

A. *Phosphortrifluordibromid.* PFl_3Br_2. — PFl_3 wird von Br heftig absorbiert. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **99**, 656; *J. prakt. Chem.* [2] **30**, 142; *J. B.* **1884**, 360). — Man leitet zu sorgfältig mit H_2SO_4 getrocknetem Br, das sich in einem Rohre, dessen oberer Teil eingeschnürt ist, in einer Kältemischung befindet, gasförmiges PFl_3 durch ein ausgezogenes Rohr hinzu. Das PFl_3 wird vollständig absorbiert, und wenn es im Überschusse vorhanden ist, wird das Br alsbald entfärbt. — Sehr bewegliche Fl. von leicht bräunlicher Färbung; entwickelt an der Luft noch reichlicher Dämpfe als PCl_5, greift die Respirationsorgane heftig an und ruft in wenigen Augenblicken Entzündungserscheinungen im Hals und in den Bronchien hervor. — Kühlt man die Fl. unter -20^0 ab, so entstehen kleine hellgelbgefärbte Kristalle, die sofort wieder verschwinden, wenn man die Kältemischung entfernt. Das Glasrohr, in welchem die Rk. ausgeführt wird, wird, solange Feuchtigkeit ausgeschlossen bleibt, nicht angegriffen. — Läßt man das PFl_3Br_2 nach seiner Darst. sich langsam auf Laboratoriumstemperatur erwärmen, so steigen bei ungefähr 15^0 reichlich Gasblasen in der Fl. auf. Gleichzeitig bilden sich Kristalle von PBr_5, welche, wenn die Temp. langsam steigt, schön gelb gefärbt sind; wird die Temp. schnell erhöht, so erhält man mitunter durchsichtige, rubinrot gefärbte Kristalle von PBr_5. Es zerfällt also schon bei sehr geringer Erhöhung der Temp. nach: $5PFl_3Br_2 = 3PFl_5 + 2PBr_5$. — Zersetzt sich mit W. sofort und heftig unter B. von HBr, HFl und H_3PO_4. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* 159; *Compt. rend.* **100**, 1348; *Ber.* **18**, 403; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 468; *J. B.* **1885**, 441).

		MOISSAN (a)	MOISSAN (b)
PFl_3	35.49	35.90	95.90
Br_2	64.51	64.02	64.62
PFl_3Br_2	100.00	99.92	100.52

	Berechnet	MOISSAN (b) Gefunden					
P	12.50	12.20	12.27	12.56			
Br	64.51	64.22	64.23	64.56	64.57	64.60	64.48

a) H. MOISSAN (*Compt. rend.* **100**, (1885) 1350). b) H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, (1885) 470).

B. *Phosphorchlorobromide.* a) *Allgemeines.* — Beim Zusammenbringen von PCl_3 und Br im Verhältnis PCl_3 : Br werden zwei Schichten gebildet; beim Abkühlen auf 4^0 wird nur eine sehr geringe Menge von Kristallen ausgeschieden. — Ein Gemenge von $PCl_3 : Br_2$ teilt sich unter Erwärmen in zwei Schichten, von denen die untere dunkelrot, die obere hellrot gefärbt ist; nach mehreren Stunden setzt die untere Schicht hellrotgefärbte Kristalle ab. Nachdem die Mischung einen Tag lang gestanden hatte, bestanden die Kristalle aus 10.89 % P, 24.64 % Cl und 64.47 % Br; nach 16-tägigem Stehen bei Sommertemperatur wurde die Mutterlauge bei 4^0 abgegossen; die so erhaltenen Kristalle enthielten 8.82 % P, 23.26 % Cl und 69.15 % Br, Summe 101.23 %; ber. für PCl_3Br_2: 10.42 % P, 35.80 % Cl und 53.78 % Br; Summe 100.00 %. — Das Gemisch von $PCl_3 : 2Br_2$ bildet unter starker Erwärmung eine homogene, rotgefärbte Fl., aus welcher sich im Verlaufe eines Tages dunkel-

rotgefärbte Kristalle mit einem Gehalt von 10.12 % P, 15.66 % Cl und 74.22 % Br abscheiden; nach 16-tägigem Stehen bei Sommertemperatur lieferte es, nachdem die Mutterlauge bei 4° abgegossen worden war, rotgefärbte Kristalle mit 7.77 % P, 14.78 % Cl und 78.10 % Br, Summe 100.65 %; nach eintägigem Stehen bei Sommertemperatur enthielten die Kristalle 6.62 % P, 14.97 % Cl und 79.17 % Br, Summe 100.76 %; ber. für PCl_3Br_4: 6.78 % P, 23.28 % Cl und 69.94 % Br; Summe 100.00 %. — Beim Zusammenbringen von PCl_3 und Br im Verhältnisse PCl_3:$3Br_2$ wird unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine homogene, rotgefärbte Fl. gebildet; die nach eintägigem Stehen abgeschiedenen Kristalle enthielten 8.25 % P, 13.31 % Cl und 78.44 % Br. Kühlt man die Mischung auf 4° ab und läßt man sie dann drei Tage bei Sommertemperatur stehen, so zeigen die ausgeschiedenen Kristalle einen Gehalt von 6.08 % P, 11.79 % Cl und 83.34 % Br, Summe 101.21 %; ber. für PCl_3Br_6; 5.02 % P, 17.25 % Cl und 77.73 % Br; Summe 100.00 %. — Ein Gemisch von PCl_3:$4Br_2$ wurde erst beim Abkühlen auf 4° fest; man läßt die Temp. nach und nach auf 15° steigen, gießt die Fl. ab und bringt die so erhaltene Masse mit Eis zum Erstarren. Rotgefärbte Substanz; schmilzt bei 13° bis 17° zu einer dunkelrotgefärbten Fl. Enthält 4.19 % P, 12.02 % Cl und 84.34 % Br, Summe 100.55 %; ber. für PCl_3Br_8: 3.99 % P, 13.70 % Cl und 82.31 % Br; Summe 100.00 %. — Beim Zusammenbringen von PCl_3 und $6Br_2$ bildet sich unter starker Erwärmung eine homogene, rotgefärbte Fl., welche beim Abkühlen dunkelrotgefärbte Kristalle abscheidet. Nach 31-tägigem Stehen unter der Mutterlauge enthielten die Kristalle 5.55 % P, 9.83 % Cl und 84.62 % Br; ber. für PCl_3Br_{12}: 2.82 % P, 9.70 % Cl und 87.48 % Br; Summe 100.00 %. Vgl. auch unten. A. L. STERN (*J. Chem. Soc.* **49**, 815; *J. B.* **1882**, 362).

b) PCl_3Br_2. — 1. PCl_3 erwärmt sich beim Eintropfen von Br und bildet bei gewöhnlicher Temp. ein aus zwei Schichten bestehendes Gemenge, welches in der Kältemischung zu bald wieder zerfließenden Kristallen erstarrt. H. WICHELHAUS (*Ber.* **1**, 80; *Ann. Suppl.* **6**, 257; *C.-B.* **1868**, 1012; *J. B.* **1868**, 148). Die Vereinigung von Br mit PCl_3 geht viel langsamer vor sich, als dies bei der Vereinigung von PCl_3 mit Cl der Fall ist. Läßt man 1 Mol. Br zu 1 Mol. PCl_3 fließen, so erhält man unter starker Erwärmung allerdings eine aus zwei Schichten bestehende Fl., eine hellere, welche aus einer Lsg. von Br in PCl_3, und eine dunklere, welche aus einer Lsg. von PCl_3 in Br besteht. Kühlt man dieses in einer zugeschmolzenen Glasröhre befindliche Gemenge bis zu —20° ab, so erstarrt es zu einer festen, kristallinischen Masse, welche sich aber bei gewöhnlicher Temp. wieder in zwei fl. Schichten trennt. Läßt man das Rohr jedoch bei Winterkälte ungefähr 8 Tage lang ruhig liegen, so entsteht ebenfalls eine kristallinische Masse, die nun nicht wieder verschwindet. Am besten verfährt man dabei so, daß man überschüssiges PCl_3 mit Br in eine Glasröhre so einschließt, daß diese zur Hälfte damit gefüllt ist, nun einige Tage ruhig sich selbst überläßt und dann, wenn die Vereinigung eingetreten ist, das Glasrohr vertikal so stellt, daß die ausgezogene Spitze nach unten gekehrt ist. Die Verb. haftet dann fest an den Wandungen der Glasröhre, während das überschüssige PCl_3 fast völlig davon abläuft. Die so erhaltene gelbrot gefärbte, völlig trocken aussehende Masse hält hartnäckig etwas PCl_3 zurück, von dem es weder durch poröse Tonplatten, noch durch einen Gasstrom völlig befreit werden kann. A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 9; *J. B.* **1872**, 198). — Wenn Br zu PCl_3 hinzugefügt wird, bildet sich immer zuerst PCl_3Br_2. A. L. STERN (*J. Chem. Soc.* **49**, 819; *J. B.* **1882**, 362). — 2. Wenn man zu dem überschüssigen PCl_3, welches man bei der B. von PCl_3Br_2 (s. 1.) von dieser Verb. ablaufen läßt, Br hinzufügt, so tritt sofort Vereinigung zu PCl_3Br_2 ein, wahrscheinlich weil das PCl_3 aufgelöstes PCl_3Br_2 enthält. A. MICHAELIS.

Bildet nicht nur bei starker Kälte, sondern auch bei gewöhnlicher Temp. einen völlig stabilen, gelbrotgefärbten Körper, der in seinem Aussehen dem PBr_5 ähnlich ist. A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 10; *J. B.* **1872**, 198). — Trennt sich schon bei 35° in PCl_3 und Br_2; unterhalb dieser Temp. tritt aber sofort wieder Vereinigung ein. A. MICHAELIS. — Wirkt auf W. nach: $PCl_3Br_2 + H_2O = PCl_3 + HOBr + HBr$ und $HOBr + PCl_3 = POBrCl_2 + HCl$, WICHELHAUS; die Rk. verläuft nach: $3PCl_3Br_2 + 3H_2O = 2POCl_3 + POBr_3 + 3HCl + 3HBr$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 242; *J. B.* **1870**, 277). A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 10; *J. B.* **1872**, 198). — Erwärmt sich beim Einleiten von SO_2, wird braunrot und gleichförmig und nimmt $^1/_{10}$ seines Gew. an SO_2 auf, also die Hälfte der nach: $PCl_3Br_2 + SO_2 = POCl_3 + SOBr_2$ berechneten Menge.

Die Einw. erfolgt in der durch: $2PCl_3Br_2 + SO_2 = 2POCl_3 + SBr_4$ ausdrückbaren Weise, doch verläuft sie wahrscheinlich in zwei Phasen, und zwar nach: 1) $PCl_3Br_2 + SO_2 = POCl_3 + SOBr_2$ und 2) $2SOBr_2 = SO_2 + SBr_4$. Bei der Dest. geht freies Br mit $POCl_3$ über und es hinterbleibt ein schwarzes Prod., anscheinend S_2Br_2, welches sich beim Erhitzen von SBr_4 gebildet hat. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 296; *Z. Chem.* [2] **7**, 185; *J. B.* **1870**, 281). — Wirkt auf B_2O_3 wie PCl_5 leicht unter B. von BCl_3 und Abscheidung von Brom. GUSTAVSON (*Z. Chem.* **1870**, 521; *C.-B.* **1870**, 822; *Ber.* **3**, 426; *J. B.* **1870**, 286). — Ruft in einer Mischung von Br und reinem PCl_3 in der unteren dunkleren Schicht sofort B. von PCl_3Br_4 hervor. A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 412; *J. B.* **1872**, 198). — Reagiert mit organischen Verbb. wie PCl_5, ersetzt den O durch Br und bildet mit hydroxylhaltigen Körpern Chloride. (S. auch S. 371). H. WICHELHAUS; C. FRIEDEL u. A. LADENBURG (*Bull. soc. chim.* [2] **8**, (1867) 146; *Z. Chem.* **1868**, 47; *J. B.* **1867**, 569). — Wirkt auf $CH_3.COOH$ nach: $3PCl_3Br_2 + 3CH_3.COOH = 3CH_3COCl + POBr_3 + 2POCl_3 + 3HBr$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS. Dabei entsteht zugleich auch ein höher sd. Körper, welcher das Chlorid einer Bromessigsäure zu sein scheint.

Ist als molekulare Verb. aufzufassen. H. WICHELHAUS. Da sich PCl_3Br_2 nach: $5PCl_3Br_2 = 3PCl_5 + 2PBr_5$ zersetzen und demgemäß reagieren müßte, bleibt seine Natur noch fraglich. KRAUT. Es reagiert nicht wie ein Gemenge von PCl_5 und PBr_5, sondern wie PCl_3Br_2. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 296; *Z. Chem.* [2] **7**, 185; *J. B.* **1870**, 281). Die langsame B. des PCl_3Br_2 aus Br und PCl_3 scheint dafür zu sprechen, daß es keine molekulare Addition ist. A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 10; *J. B.* **1872**, 198).

		A. MICHAELIS
P	11.0	10.6
Cl	38.0	38.0
Br	51.0	51.3
$PCl_3Br_2.0.12PCl_3$	100.0	99.9

c) PCl_3Br_4. — 1. Man läßt ein Gemenge von 1 T. PCl_3 und 1 T. PCl_3Br_8 im geschlossenen Rohre stehen, wobei sich die Komponenten nach einigen Tagen zu Kristallen vereinigen. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach: $PCl_3Br_8 + PCl_3 = PCl_2Br_7 + PCl_4Br$ und $PCl_2Br_7 + PCl_4Br = 2PCl_3Br_4$. PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, 869; *Ber.* **5**, 324; *J. B.* **1872**, 200). — 2. Man löst in PCl_3 zuerst PCl_2Br_7 auf und fügt dann PCl_3Br_8 hinzu; die B. des neuen Prod. erfolgt in einigen Tagen. PRINVAULT. — 3. Bringt man in ein Gemenge von reinem PCl_3 und Brom einen Kristall von PCl_3Br_2 ein, so tritt sofort Kristallisation der unteren, dunkleren Schicht ein, während sich aus der oberen erst allmählich Kristalle abscheiden. Nur die Verb. PCl_3Br_2 vermag diese Kristallisation herbeizuführen; PBr_5 und PCl_5 sind dazu nicht imstande. A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 411; *J. B.* **1872**, 198). — 4. Bringt man in die untere dunkle Fl., welche man beim Hinzufügen von Br zu überschüssigem PCl_3 erhält, einen Kristall von PCl_3Br_4, so erstarrt sie teilweise unter Abscheidung von überschüssigem Br. Hinzugefügtes PCl_3 verursacht Erwärmung und Zischen, indem nun alles Br in PCl_3Br_4 übergeführt wird. A. MICHAELIS.

Rubinrot gefärbte prismatische Kristalle. PRINVAULT. Große schöne Kristalle von dunkelroter Farbe, welche einen blauen Reflex haben. Hat man sich einmal etwas von dieser Verb. dargestellt, so kann man sich leicht unbegrenzte Mengen davon verschaffen, da sie ein Gemenge von PCl_3 und Br sofort erstarren macht. Es ist nicht möglich, das Prod. vollkommen frei, entweder von anhaftendem Brom oder von anhaftendem PCl_3 darzustellen. Sucht man letzteres durch eine poröse Thonplatte oder unter einer mit trockener Luft gefüllten Glasglocke zu entfernen, so schwindet die Verb. immer mehr hin, bekommt gelbgefärbte Ränder und schließlich bleibt nichts als eine Spur von PBr_5 zurück. A. MICHAELIS. — Zersetzt sich im geschlossenen Rohre bei 60°

nach: $2PCl_3Br_4 = PCl_3 + PCl_3Br_8$. Kühlt man das Rohr dann ab, so tritt wieder Vereinigung von PCl_3 und PCl_3Br_8 zu PCl_3Br_4 ein und nach einigen Tagen entstehen wieder diese Kristalle. PRINVAULT. — Schmilzt in der Wärme zu einer dunkelrotgefärbten Fl., welche sich allmählich in zwei Schichten teilt; beim Erkalten entstehen wieder die ursprünglichen Kristalle. A. MICHAELIS. — Wird durch W. in Br, H_3PO_4, HCl und HBr zersetzt. PRINVAULT. Zersetzt sich mit viel W. in H_3PO_4, HCl, HBr und freies Br, mit wenig W. in $POCl_3$, $POBr_3$, HBr, HCl und freies Brom. A. MICHAELIS. — Reagiert mit trockenem SO_2 nach: $2PCl_3Br_4 + SO_2 = 2POCl_3 + SBr_4 + 2Br_2$. A. MICHAELIS. — Wird durch längeres Schütteln mit PCl_3 nicht verändert. A. MICHAELIS.

Ist nicht als molekulares Additionsprodukt, sondern als atomistische Verbindung

$$\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\!>\!\overset{V}{P}\!<\!\begin{matrix}Cl_2\\ \overset{III}{Br}=BrCl\end{matrix}$$

aufzufassen. A. GEUTHER (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. *Supplementheft*, 128; *J. B.* **1876**, 204).

	Berechnet		A. MICHAELIS Gefunden	
	für $PCl_3Br_4 + 2.6\,\%\ PCl_3$	für $PCl_3Br_4 + 3.761\,\%\ PCl_3$	a)	b)
P	7.2	7.07	7.05	7.35
Cl	24.72	25.80	24.57	25.25
Br	68.08	67.41	68.16	67.40
	100.00	100.28	99.78	100.00

a) Gewonnen nach 3), b) nach längerem Schütteln mit PCl_3 zurückgewonnen. A. MICHAELIS. Angewandt: 0.745 g. Gef. 0.519 g Br, 0.171 g Cl und 0.055 g P; ber. 0.523 g Br, 0.173 g Cl und 0.049 g P. Angewandt: 0.905 g. Gef. 0.630 g Br, 0.217 g Cl und 0.058 g P; ber. 0.632 g Br, 0.211 g Cl und 0.062 g P. Angewandt: 0.986 g. Gef. 0.692 g Br, 0.226 g Cl und 0.065 g P; ber. 0.689 g Br, 0.229 g Cl und 0.068 g Phosphor. PRINVAULT.

d) PCl_3Br_5 bzw. $PCl_3Br_{5\cdot153}$ (?). — Die beim Hinzufügen von Br zu überschüssigem PCl_3 erhaltene untere dunkle Fl. hat diese Zus. — Ist offenbar eine übersättigte Lsg. von PCl_3Br_2 in Br. Erstarrt auf Zusatz von PCl_3Br_2 zu PCl_3Br_4. A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 413; *J. B.* **1872**, 199).

	Berechnet für		A. MICHAELIS Gefunden
	$PCl_3Br_{5.153}$	PCl_3Br_5	
P	5.64	5.76	5.32
Cl	19.37	19.82	19.33
Br	74.99	74.42	74.99
	100.00	100.00	99.64

e) PCl_2Br_7. — 1. PCl_3Br_8 zersetzt sich bei schneller Dest. und bei einer 90^0 übersteigenden Temp.; in der Vorlage finden sich dann Kristalle von PCl_2Br_7. — 2. Bildet sich auch bei der Einw. von PCl_3 auf Br. Die Rk. ist außerordentlich heftig; man muß das PCl_3 tropfenweise zum Br geben, bis zwei Schichten entstanden sind, nach einiger Zeit scheiden sich die Kristalle ab. — Nach 1) schöne prismatische, nach 2) zuweilen 2 bis 3 mm lange Kristalle. — Sehr unbeständig; wird schon durch trockene Luft oder CS_2, ebenso beim Erwärmen in PBr_5 und Chlorbrom zerlegt. — Löst sich in der Kälte in PCl_3; beim Erhitzen dieser Lsg. bis zum Kp. des PCl_3 scheidet sich PCl_4Br ab. — Wird durch W. in Br, H_3PO_4, HBr und HCl zersetzt. — Kann als $PBr_5.2ClBr$ aufgefaßt werden. PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, 869; *Ber.* **5**, 324; *J. B.* **1872**, 200). — Ist nicht als molekulares Additionsprodukt, sondern als atomistische Verbindung $Br_3\overset{III}{P}(Br = BrCl)_2$ aufzufassen. A. GEUTHER (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. *Supplementheft*, 128; *J. B.* **1876**, 204).

Angewandt: 0.579 g. Gef. 0.491 g Br, 0.062 g Cl und 0.026 g P; ber. 0.490 g Br, 0.062 g Cl und 0.027 g P. — Angewandt: 0.448 g. Gef. 0.383 g Br, 0.045 g Cl und 0.020 g P; ber. 0.379 g Br, 0.048 g Cl und 0.021 g P. — Angewandt: 0.370 g. Gef. 0.316 g Br, 0.036 g Cl und 0.018 g P; ber. 0.313 g Br, 0.039 g Cl und 0.018 g Phosphor. PRINVAULT.

f) PCl_3Br_8. — 1. Man versetzt PCl_3 so lange mit Br, bis die zuerst entstandenen zwei Schichten verschwunden sind, und erhitzt dann im Wasserbade auf 65°, bis sämtliches Br entwichen ist. PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, 868; *Ber.* **5**, 324; *J. B.* **1872**, 199). Läßt man zu PCl_3 sehr viel überschüssiges Br zufließen, so daß auf ein Mol. PCl_3 ungefähr vier Mol. Br kommen, so entsteht unter ziemlich starker Erwärmung eine gleichmäßige, ölige Fl., welche nach einigen Minuten eine große Menge von Kristallen auszuscheiden beginnt. Nach Verlauf von ungefähr zwei Stunden ist fast die ganze Masse erstarrt; man läßt die Mutterlauge durch einen mit Asbest lose verstopften Trichter abfließen. A. MICHAELIS (*Ber.* **5**, 414; *J. B.* **1872**, 200). — 2. Bildet sich auch beim Erhitzen von PCl_3Br_4 im geschlossenen Rohre auf 60° nach: $2PCl_3Br_4 = PCl_3 + PCl_3Br_8$. PRINVAULT.

Der braungefärbte ölige Rückstand erstarrt bei 4° bis 5° zu braungefärbten, metallglänzenden Nadeln. PRINVAULT. — Bildet schon bei gewöhnlicher Temp. sehr unbeständige, braungefärbte Nadeln mit schön grünem Reflex. A. MICHAELIS. — Schmilzt bei ungefähr 25° und bildet beim Erkalten sofort wieder die ursprünglichen Kristalle. A. MICHAELIS. — Läßt sich aus dem Wasserbade, solange die Temp. 90° nicht übersteigt, ohne Zers. destillieren; bei schneller Dest. über 90° tritt Zers. unter B. von PCl_2Br_7 ein. Die Dämpfe des Prod. sind trotz des hohen Bromgehaltes der Verb. farblos. PRINVAULT. Der Dampf ist von der Farbe des Broms. A. MICHAELIS. — L. in CS_2, wl. in PCl_3, mit dem es sich zu PCl_3Br_4 vereinigt. PRINVAULT. — Zerfällt auf Zusatz von PCl_3 allmählich, indem sich die ungefähr PCl_3Br_5 (s. S. 369) zusammengesetzte Fl. bildet; auf Zusatz von überschüssigem PCl_3 und eines Kristalles von PCl_3Br_4 erstarrt es zu dieser Verb. A. MICHAELIS. — Wird durch W. in Br, H_3PO_4, HBr und HCl zersetzt. PRINVAULT. — Trockenes SO_2 wirkt in der Kälte nur sehr langsam und ohne jede Erwärmung ein; beim gelinden Erhitzen im Wasserbade erfolgt jedoch die Umsetzung unter B. von Br, $POCl_3$ und Bromschwefel ziemlich schnell. A. MICHAELIS.

Kann als $PBr_5,3BrCl$ aufgefaßt werden. PRINVAULT. — Ist seinem chemischen Verhalten nach als Additionsverbindung $PCl_3Br_2,(Br_2)_3$ zu betrachten. A. MICHAELIS. — Ist nicht als molekulares Additionsprodukt, sondern als atomistische Verb. $Br_2\overset{III}{P}(Br = BrCl)_3$ aufzufassen. A. GEUTHER (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. *Supplementheft*, 128; *J. B.* **1876**, 204).

		A. MICHAELIS
P	3.99	4.50
Cl	13.70	12.04
Br	82.31	83.00
PCl_3Br_8	100.00	99.54

Angewandt: 1.232 g. Gef. 0.047 g P; ber. 0.049 g. — Angewandt: 0.488 g. Gef. 0.399 g Br und 0.066 g Cl; ber. 0.399 g Br und 0.066 g Chlor. PRINVAULT.

g) PCl_4Br. — 1. Bildet sich beim Erhitzen der Lsg. von PCl_2Br_7 in PCl_3 bis zum Kp. des letzteren. — 2. Entsteht auch durch direkte Einw. von Bromchlorid auf PCl_3. — Gelbgefärbte Kristalle. — Kann als $PCl_3,BrCl$ aufgefaßt werden. PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, 869; *Ber.* **5**, 324; *J. B.* **1872**, 200).

PHOSPHOR, BROM, CHLOR UND SAUERSTOFF BZW. SCHWEFEL.

A. *Phosphoroxychlorobromide.* a) $POCl_2Br$. — 1. Das durch Einw. von PCl_3 auf A. entstehende Äthylphosphorigsäurechlorid $C_2H_5.OPCl_2$ bildet beim

Eintropfen von Br unter Zischen und Entfärbung desselben, Äthylbromid und $POCl_2Br$, welches durch fraktionierte Dest. von dem niedriger sd. C_2H_5Br getrennt werden kann. In entsprechender Weise reagiert Br auf Amylphosphorigsäurechlorid. N. MENSCHUTKIN (*Bull. Acad. Pétersb.* **10**, 118; *Ann.* **139**, 345; *J. prakt. Chem.* **98**, 485; *Z. Chem.* **1866**, 65; *C.-B.* **1866**, 897; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, 481; *J. B.* **1866**, 486). — 2. Bei der Einw. von PBr_5 auf $P_2O_3Cl_4$ nach: $PBr_5 + P_2O_3Cl_4 = 2POBrCl_2 + POBr_3$. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 766; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 103; *J. B.* **1871**, 251). — 3. Bei der Einw. von PBr_5 auf Phosphoräthoxylchlorid oder Phosphoroxyäthoxylchlorid nach: $P(OC_2H_5)Cl_2 + PBr_5 = POCl_2Br + PBr_3 + C_2H_5Br$ oder $PO(OC_2H_5)Cl_2 + PBr_5 = POCl_2Br + POBr_3 + C_2H_5Br$. A. GEUTHER u. O. HERGT (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. *Supplementheft*, 104; *J. B.* **1876**, 206). — 4. Neben $POClBr_2$, $POBr_3$ und PBr_5 beim Durchleiten eines Gemenges von HBr und $POCl_3$ durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes, auf 400° bis 500° erhitztes Glasrohr. Man trennt die Prodd. durch fraktionierte Dest. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 814; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092). — 5. Entsteht auch neben $POBr_3$ beim Erhitzen von $POClBr_2$ bis zum Kp. nach: $2POClBr_2 = POCl_2Br + POBr_3$. A. BESSON. — 6. Dasselbe Prod. entsteht nach H. WICHELHAUS (*Ann. Suppl.* **6**, 277; *C.-B.* **1868**, 1012; *J. B.* **1868**, 148) beim Eintropfen von Br in ein Gemenge von C_6H_5COOH und PCl_3 nach: $PCl_3Br_2 + C_6H_5.COOH = POCl_2Br + HBr + C_6H_5COCl$. Nach A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Jenaische Z. Med. Naturw.* **6**, 242; *Z. Chem.* [2] **7**, 158; *J. B.* **1870**, 277 u. 685) wird aber so nur ein Gemenge von $POCl_3$ und kristallisierbarem $POBr_3$ nach: $3PCl_3Br_2 + 3C_6H_5.COOH = 2POCl_3 + POBr_3 + 3HBr + 3C_6H_5.COCl$ erhalten. Das gleiche Gemisch entsteht auch beim Eintropfen von 2 Mol. Br in eine k. Mischung von 1 Mol. PCl_3 mit 1 Mol. W. nach: $3PCl_3Br_2 + 3H_2O = 2POCl_3 + POBr_3 + 3HCl + 3HBr$. Also entsteht $POCl_2Br$ auf diese Weise nicht. KRAUT.

Wasserhelle, sehr bald gelb werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. N. MENSCHUTKIN. — Erstarrt beim Abkühlen unter 0° zu großen, farblosen, blättrigen Kristallen, welche erst bei +11° wieder fl. werden. A. GEUTHER u. A. MICHAELIS (*Ber.* **4**, 760; *Jenaische Z. Med. Naturw.* **7**, 108; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 233; *J. B.* **1871**, 250). — Bleibt sehr leicht im überschmolzenen Zustande, wird aber in Berührung mit Spuren von $POClBr_2$ oder von $POBr_3$ fest. Kristallisiert in großen farblosen Kristallen, welche bei +13° schmelzen. A. BESSON. — $D.^0$ 2.059, N. MENSCHUTKIN; $D.^0$ 2.12065, $D.^{137.6}$ 1.83844. T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 20). — Kp. 137°, N. MENSCHUTKIN; 137.6°, T. E. THORPE; 135° bis 138°. A. BESSON. — DD. 7.52 (ber. 6.86). N. MENSCHUTKIN. — Vol. beim Kp. 1.15894 (bei 0°: 1); Spez. Vol. beim Kp.: 107.38. T. E. THORPE.

Kann bei fortgesetzter, fraktionierter Dest. oder schneller beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 185° vollständig in $POCl_3$ und $POBr_3$ zerlegt werden. E. CHAMBON (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [3] **3**, II. *Supplementheft*, 92; *J. B.* **1876**, 204); A. BESSON. — Wird durch W. unter B. von H_3PO_4 zersetzt. N. MENSCHUTKIN. — H_3PO_3 wirkt unter B. eines leicht zu trennenden Gemenges von HCl, HPO_3 und H_3PO_4 ein. E. CHAMBON.

	Berechnet von MENSCHUTKIN			MENSCHUTKIN Gefunden		Berechnet	WICHELHAUS Gefunden	
							1)	2)
P	31	15.66		15.76				
O	16	8.09						
2Cl	71	35.85	76.25	36.13	76.22	36.85	36.66	36.66
Br	80	40.40		40.09		40.40	40.54	40.54
$POCl_2Br$	198	100.00						

b) $POClBr_2$. — Neben $POCl_2Br$, $POBr_3$ und PBr_5 beim Durchleiten eines Gemenges von HBr und $POCl_3$ durch ein mit Bimssteinstücken gefülltes, auf 400° bis 500° gefülltes Glasrohr. Man trennt die einzelnen Prodd. durch fraktionierte Dest. — Bei gewöhnlicher Temp. fest, wenn es nicht im überschmolzenen Zustande ist. — D.[50] 2.45; F. 30°, Kp. etwa 165°. — Kann im überschmolzenen Zustande durch eine Spur von $POBr_3$ sofort zum Erstarren gebracht werden und bildet dann weiße Blättchen; kann für sich, ohne zu erstarren, bis auf etwa 0° abgekühlt werden. — Raucht an der Luft und zersetzt sich dabei langsam. Wird beim Erhitzen bis zum Kp. in $POCl_2Br$, $POCl_3$ und $POBr_3$, beim Erhitzen im geschlossenen Rohre in $POCl_3$ und $POBr_3$ zerlegt. Die Rkk. verlaufen also nach: $2POClBr_2 = POCl_2Br + POBr_3$ und: $3POClBr_2 = POCl_3 + 2POBr_3$. — Wird durch W. in H_3PO_4, HBr und HCl zersetzt. A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 815; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092).

B. *Phosphorsulfobromchloride.* a) $PSCl_2Br$. — 1. Bei der Einw. von Br auf Äthylsulfophosphorigsäurechlorid nach: $PCl_2(SC_2H_5) + Br_2 = PCl_2.BrS + C_2H_5Br$: man läßt langsam 1 Mol. Br zu $PCl_2(SC_2H_5)$ fließen, wobei jeder Tropfen Br sofort unter starker Erwärmung verschwindet, schüttelt den bei Dest. zwischen 150° und 180° übergehenden Teil so lange mit W., bis keine Einw. mehr wahrzunehmen ist, trennt die übriggebliebene Fl. im Scheidetrichter vom W., entwässert sie mit $CaCl_2$ und entfernt die absorbierte HCl und HBr durch gelindes Erwärmen. A. Michaelis (*Ber.* **5**, 6; *J. B.* **1872**, 204). — 2. Neben $PSClBr_2$ und $PSBr_3$ beim Überleiten eines Gemisches von trockenem gasförmigem HBr und $PSCl_3$ über auf 400° bis 500° erhitzten Bimsstein. Mit dem nicht angegriffenen Gasreste verfährt man nochmals in dieser Weise. Die entstandene Fl. wird durch zehnmalige fraktionierte Dest. unter vermindertem Drucke in ihre Bestandteile zerlegt. A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 1058; *Ber.* **29**, Ref. 486; *C.-B.* **1896** II, 11). — 3. Neben $PSBr_3$ und $PSCl_3$ beim Erhitzen von $PSClBr_2$ in geschlossenen Röhren auf 100°. A. Besson.

Schwach gelblich gefärbte Fl. von aromatisch stechendem, dem $PSCl_3$ ähnlichen Geruche. A. Michaelis. Farblose, die Augen stark reizende Fl. von gleichen Eigenschaften wie $PSCl_3$; D.[0] 2.12; wird in einem Bade von CH_3Cl fest; das erhaltene weiße Prod. schmilzt bei —30° und zeigt leicht die Erscheinungen der Überschmelzung. Die überschmolzene Masse wird in Berührung mit einer Spur von festem $PSCl_2Br$ oder $PSClBr_2$ wieder fest. A. Besson. — Beginnt bei 150° zu sieden; der Kp. steigt aber bald, indem unter Abscheidung von S teilweise Zers. eintritt. A. Michaelis. — Destilliert unter 6 cm Druck bei 80°; kann unter normalem Drucke nicht destilliert werden, da es sich beim Erhitzen zersetzt; bei 100° erfolgt im geschlossenen Rohr Spaltung hauptsächlich nach: $2PSCl_2Br = PSCl_3 + PSClBr_2$. A. Besson. — Ist gegen W. sehr beständig und läßt sich mit diesem, wie $PSCl_3$ teilweise überdestillieren. Um es vollständig mit W. zu zersetzen, muß man es vier Stunden mit W. im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzen, wobei sich S, H_2S, H_3PO_4 und H_3PO_3 neben HCl und HBr bilden. Die Menge des freien S ist gerade die Hälfte von der, welche aus $PSBr_3$ frei wird. A. Michaelis. — Wird von k. W. nur langsam angegriffen, schnell von alkal. oder ammoniakalischen Fll. unter Abscheidung von S zersetzt; reagiert mit rauchender HNO_3 äußerst heftig, mit gewöhnlicher unter B. von H_3PO_4 und H_2SO_4. A. Besson.

	Berechnet von A. Michaelis	A. Michaelis	A. Besson
P	14.5	14.2	14.60
S	14.9	14.7	14.36
2Cl	33.2	33.1	33.22
Br	37.4	37.2	38.49
$PSCl_2Br$	100.0	99.2	100.67

b) $PSClBr_2$. — 1. Neben $PSCl_2Br$ und $PSBr_3$ beim Überleiten eines Gemenges von trockenem HBr und $PSCl_3$ über auf 400° bis 500° erhitzten Bimsstein. Man trennt die Prodd. durch zehnmalige fraktionierte Dest. unter vermindertem Drucke. — 2. Beim Erhitzen von $PSCl_2Br$ in geschlossenen Röhren auf 100° nach: $2PSCl_2Br = PSClBr_2 + PSCl_3$. — Wassergrüngefärbte, an der Luft rauchende Fl. von gleichen Eigenschaften, wie a). — D.⁰ 2.48. — Wird beim Abklühlen fest; das erhaltene, fast farblose Prod. schmilzt bei —60°. — Siedet unter 6 cm Druck bei 95°; zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke langsam; wird in geschlossenen Röhren bei 100° in $PSBr_3$, $PSCl_2Br$ und $PSCl_3$ zerlegt. — Wird durch W. langsam zerlegt und verhält sich gegen die anderen Reagentien wie a). A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 1059; *Ber.* **29**, Ref. 486; *C.-B.* **1896** II, 11).

		A. Besson	
Cl	13.73	12.54	12.37
Br	61.89	63.52	62.62
S	12.37	12.15	
P	11.99	11.88	
$PSClBr_2$	99.98		

PHOSPHOR UND JOD.

A. *Phosphorjodide.* a) *Allgemeines.* — Gewöhnlicher P und J verbinden sich bei gewöhnlicher Temp. und nach Gazzaniga (*Bibl. univ.* **54**, 186) sogar bei —24° unter starker Wärmeentwicklung, welche bei Luftzutritt die Entzündung des P veranlaßt. Vgl. Traill (*Edinb. Phil. J.* **12**, 217; *Ann. Phil.* **24**, (1824) 153). — J wirkt bei gewöhnlicher Temp. auf roten P nicht ein; beim Erwärmen bildet es ohne Feuererscheinung P_2J_4 und PJ_3. Schrötter.

b) *Unbestimmte Verbindungen.* — [Gemische von Jodphosphor und rotem P.] — α) 1 T. P auf 24 T. J. — Schwarze, bei 46° schmelzende Masse, die sich in W. mit brauner Farbe [als H_3PO_3 und jodhaltige HJ, Kraut.] auflöst. — β) 1 T. P auf 16 T. J. — Schwarzgrau kristallinisch, bei 29° schmelzend, in W. zu H_3PO_3 und [jodhaltiger, Kraut] HJ sich lösend. Gay-Lussac (*Ann. Chim.* **88**, (1813) 311; *Gilb.* **48**, (1814) 24; *Ann. Chim.* **88**, (1813) 319; *Gilb.* **48**, (1814) 372; *Ann. Chim.* **91**, (1814) 5; *Schw.* **13**, (1815) 384; **14**, (1815) 35; *Gilb.* **49**, (1815) 1 u. 211). — Läßt man J direkt auf geschmolzenen P einwirken, so bilden sich phosphorreiche Prodd.; der Überschuß an P nimmt mit steigender Temp. zu, bis schließlich roter P mit Spuren von J gebildet wird. R. Boulouch (*Compt. rend.* **141**, 257; *C.-B.* **1905** II, 743). — Löst man 1 T. P und 2 T. J in H_2S und destilliert man die Fl. ab, so bleibt eine rotgefärbte Masse zurück, welche keine bestimmte chemische Verb., sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen vorstellt. Übergießt man sie mit viel W., so wird an der Fl. der Geruch nach PH_3 wahrgenommen und es tritt in ihr anfangs nur H_3PO_2, später aber, nach langem Stehen, auch H_3PO_4 auf. K. Lissenko (*Ber.* **9**, 1313; *J. B.* **1876**, 197).

c) P_4J(?). *Phosphorsubjodid.* — 1. Das unter den Reduktionsprodukten der Phosphorjodide aufgefundene und für roten P angesprochene Pulver enthält eine große Menge J und stellt ein mehr oder weniger reines P_4J dar. — 2. Wird eine Lsg. von J und P in CS_2 längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheidet sich, wenn der Jodgehalt des Gemisches geringer als derjenige des P_2J_4 bleibt, ein rotgefärbter Nd. ab, und zwar um so schneller, je konzentrierter die Lsg. ist. Verwendet man nahezu gleiche Gewichtsmengen von P und J, so findet man in dem Nd. annähernd die Gesamtmenge der beiden Stoffe wieder. Man wäscht den Nd., sobald dessen Menge nicht mehr zunimmt, mit CS_2 und trocknet ihn in CO_2 bei 100°. — 3. Beim Erhitzen der Lsg. von J und P in CS_2 unter Druck werden phosphorreichere Produkte erhalten. — 4. Beim Erhitzen von P_4J in einem indifferenten Gasstrome oder im Rohre mit CS_2 werden phosphorreichere Verbb. erhalten; der Überschuß an P nimmt mit steigender Temp. zu, bis schließlich roter P mit Spuren von J gebildet wird. — Amorphes, rotgefärbtes Pulver. — Raucht schwach an der Luft. — Zersetzt sich vor dem Schmelzen unter Entw. von P_2J_4 und rotem P nach: $4P_4J = P_2J_4 + 12P$. — Wird durch Jodlösungen in P_2J_4 und PJ_3 verwandelt. — Wird von W. nur langsam, von stark verd. HNO

unter Abscheidung von J und von gewöhnlicher HNO_3 unter Feuererscheinung angegriffen. Konz. Alkalilaugen lösen leicht unter Entw. von PH_3; verdünnte Alkalilaugen und Karbonatlösungen verwandeln es in ein nahezu schwarzes, jodfreies Pulver, welches bei der Behandlung mit HCl den Körper $P_4(OH)$ (s. S. 203) liefert. — Rolle bei der Umwandlung von gewöhnlichem P in roten s. S. 12. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **141**, 256; *C.-B.* **1905** II, 742). — Dieses Prod. dürfte weiter nichts anderes als hellroter P sein, welcher aus der Lsg. in CS_2 bei seiner Ausscheidung P_2J_4 mit niedergerissen hat. A. SIEMENS (*Chem. Ztg.* **30**, 263; *C.-B.* **1906** Ib, 1480).

d) PJ_2 *bzw.* P_2J_4. α) *Bildung.* — 1. Durch Auflösen von 1 At. P und 2 At. J in CS_2. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, (1850) 242; *Ann.* **78**, (1851) 76; *Compt. rend.* **31**, (1850) 172; *Instit.* **1850**, 249; *J. prakt. Chem.* **51**, 159; *Pharm. C.-B.* **1850**, 664; *J. B.* **1850**, 271). — 2. Durch Zusammenschmelzen. GAY-LUSSAC; WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, (1854) 129; *Compt. rend.* **39**, (1854) 335; *Instit.* **1854**, 323; *J. prakt. Chem.* **63**, (1854) 68; **64**, (1855) 282; *Pharm. C.-B.* **1854**, 727; *Ann.* **93**, (1855) 107; *J. B.* **1854**, 573). — 3. Bei Einw. einer Lsg. von Jod in Eisessig auf PCl_3. H. RITTER (*Ann.* **95**, (1855) 210; *Pharm. C.-B.* **1855**, 814; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 132; *J. B.* **1855**, 504). — 4. Durch Einw. von J auf PH_3 nach: $5J + 4PH_3 = PJ_2 + 3PH_4J$, (s. unten S. 378). A. W. HOFMANN (*Ann.* **103**, (1857) 355; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 380; *C.-B.* **1858**, 16; *J. B.* **1857**, 109). — 5. Neben PH_4J beim Überleiten von gasförmigem HJ über gewöhnlichen P oder beim Stehen eines Gemisches von gewöhnlichem P mit konz. wss. PJ. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, 883; *Ber.* **13**, 2410; *J. B.* **1880**, 273). — 6. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von PCl_3 auf PH_4J (s. dieses). P. DE WILDE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, 774; *Ber.* **16**, 217; *J. B.* **1883**, 324). — 7. Bei der Einw. von J auf P_4O_6 nach: $5P_4O_6 + 8J_2 = 4P_2J_4 + 6P_2O_5$. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1022; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 366; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — 8. Bei der Einw. von $COCl_2$ auf PH_4J bei 0° bis 10° nach: $4PH_4J + 8COCl_2 = P_2J_4 + 8CO + 2P + 16HCl$. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 140; *Ber.* **29**, Ref. 165; *C.-B.* **1896** I, 534). — 9. Bei der Einw. von PH_4J auf $POCl_3$. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 961). — 10. Bei der Einw. von J auf P_2O bei Ggw. von CCl_4. A. BESSON. — 11. Hg wirkt auf eine Lsg. von PJ_3 in CS_2 zunächst reduzierend und unter B. von P_2J_4 ein. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 1346; *C.-B.* **1897** II, 175). — 12. In einem Falle, in welchem äquimolekulare Mengen von PCl_5 und PH_4J auf 135° erhitzt wurden, wurde die B. von P_2J_4 beobachtet. E. u. P. FIREMAN (*Am. Chem. J.* **30**, 116; *C.-B.* **1903** II, 703). — 13. Bei der Einw. von PCl_3 auf CH_3MgJ nach: $3PCl_3 + 4CH_3MgJ = P_2J_4 + P(CH_3)_4Cl + 4MgCl_2$. V. AUGER u. M. BILLY (*Compt. rend.* **139**, 597; *C.-B.* **1904** II, 1451). — 14. Beim Erhitzen von P_4J nach: $4P_4J = 12P + P_2J_4$. R. BOULOUCH (*Compt. rend.* **141**, 256; *C.-B.* **1905** II, 742). — 15. Neben PJ_3 bei der Einw. von Jodlösung auf P_4J. R. BOULOUCH.

β) *Darstellung.* — 1a) Man löst 1 T. P in CS_2 und fügt 8 T. J hinzu; beim Abkühlen der Fl. auf 0° scheidet sich P_2J_4 in langen Kristallen aus, die man durch einen trockenen Luftstrom von noch anhängendem CS_2 befreit. CORENWINDER. BERTHELOT u. LUCA (*Compt. rend.* **39**, (1854) 748; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 193; *Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, (1855) 257; *Ann.* **92**, 306; *J. B.* **1854**, 453) dampfen die Lsg. im Strome von CO_2 ab. — Diese Methode ist empfehlenswert. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 1346; *C.-B.* **1897** II, 175). — 1b) Man löst 4 At.-Gew. trocknen P und 4 At.-Gew. trockenes J in trockenem CS_2, kühlt ab und verdunstet diese Lsg. unter Absaugen des Dampfes des CS_2 bei gewöhnlicher Temp.; aus der sich stark abkühlenden Lsg. kristallisiert reines P_2J_4, während die Mutterlauge

fast reinen P liefert. MICHAELIS u. PITSCH (*Ann.* **310**, 66; *C.-B.* **1900** I, 164). — FRANKE (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 341; *J. B.* **1887** I, 422) hatte geglaubt, es entstände hierbei P_4J_2. — 2. Man schmilzt 1 T. P und 8 T. J zusammen. GAY-LUSSAC. — Man mischt in einem verschließbaren Glasgefäße 1 T. P und 8 bis 10 T. J, wobei heftige, Schmelzen veranlassende Einw. stattfindet. Man erhitzt kurze Zeit, bis die an den Gefäßwänden anhaftende Schicht schön dunkelrot durchscheinend geworden ist, und trennt die fl. Verb. vom überschüssigen [? KRAUT] rot gewordenen Phosphor. WURTZ. — 3. 50 g J werden in einer 200 ccm fassenden Flasche mit 4 g rotem P gemischt und die Flasche über freiem Feuer erhitzt, bis das Gemisch vollkommen geschmolzen ist. Dann wird auf etwa 60° abgekühlt und 2.5 g gewöhnlicher P in kleinen Stücken zugesetzt. Wenn der gewöhnliche P vollkommen eingetragen ist, wird die Masse fest. So kann P_2J_4 leicht in jeder beliebigen Menge dargestellt werden. H. W. DOUGHTY (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 1444; *C.-B.* **1906** Ia, 122).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Nach 1) lange, biegsame, abgeglattete, hellorangegefärbte Säulen. CORENWINDER. — Nach 2) pomeranzengelbe, kristallinische Masse. GAY-LUSSAC. — An feuchter Luft weniger leicht zersetzlich als PJ_3. L. OUVRARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 224; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 841). — Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.0365 : 1 : 0.6362. NORDENSKJÖLD (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) Nr. 2) (neu ber. von GOSSNER). $\alpha = 97°54'$, $\beta = 106°25'$, $\gamma = 80°30'$. Prismen, gebildet von a{100}, b{010}, m{110} mit c{001}, q{0$\bar{1}$1} und w{11$\bar{1}$} als Endflächen. a : b = (100) : (010) = *97°33'; a : m = (100) : (110) = *48°58'; a : c = (100) : (001) = 74°35'; c : b = (001) : (010) = 84°14'; a : q = (100) : (0$\bar{1}$1) = ber. 71°58', gef. 72°19'; a : ω = (100) : (11$\bar{1}$) = 75° 57'. GROTH (*Chem. Krist.* I, (1906) 223). — Ist wahrscheinlich nicht mit AsJ_2 isomorph. E. BAMBERGER u. J. PHILIPP (*Ber.* **14**, 2643; *J. B.* **1881**, 179). — F. 110°, CORENWINDER; MICHAELIS u. PITSCH; A. BESSON; E. u. P. FIREMAN; nach 2) dargestellt F. 100°. GAY-LUSSAC. — DD. gef. bei 265° unter 59 bis 99 mm Druck 18.0 und 20.2; ber. für P_2J_4 : 19.4. L. TROOST (*Compt. rend.* **95**, 294; *Ber.* **15**, 2357; *J. B.* **1882**, 50). — *Bildungswärme*: P (fest) + J_2 (fest) = PJ_2 (fest) .... +9880 cal., P (fest) + J_2 (Gas) = PJ_2 (fest) .... + 20680 cal. J. OGIER (*Compt. rend.* **92**, 83; *J. B.* **1881**, 1126).

Wird unter vermindertem Druck im Strome von N beim Erhitzen bis auf 265° nicht zersetzt. L. TROOST. — Scheint schon beim F. etwas Zers. zu erleiden; beim Erhitzen unter 15 mm Druck auf 100° bis 120° entsteht ein Sublimat von PJ_3 und roter P verbleibt als Rückstand. A. BESSON. — L. in CS_2. CORENWINDER. — Löst sich in fl. H_2S (0.09 : 100) unter Temperaturerniedrigung zu einer gelbgefärbten, leitenden Flüssigkeit. U. ANTONY u. G. MAGRI (*Gazz. chim. ital.* **35**, I, 206; *C.-B.* **1905** I, 1692).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Erhitzt man P_2J_4 mit Hg im geschlossenen Rohre auf 275° bis 300° oder leitet man P_2J_4 über auf 250° erhitztes Hg, so entsteht Hg_3P_2. GRANGER (*Compt. rend.* **115**, 229; *C.-B.* **1892** II, 447). — Durch Behandlung von PJ_2 mit metallischem Hg erhält man das kristallisierte Phosphid Hg_3P_4. GRANGER (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 755; *C.-B.* **1893** I, 204). — Zersetzt sich mit W. unter Abscheidung von rotem P und B. von H_3PO_3, HJ und etwas PH_3. CORENWINDER. Setzt man W. allmählich zu, so erhält man nach: $P_2J_4 + 5H_2O = 4HJ + H_3PO_3 + H_3PO_2$ eine klare Lsg.; setzt man dagegen viel P_2J_4 auf einmal zu warmem oder kaltem W., so bildet sich ein gelber, amorpher oder kristallinischer Nd. von P_5H_3O nach: $6P_2J_4 + 24H_2O = P_5H_3O + 3H_3PO_3 + 3H_3PO_4 + H_3PO_2 + 24HJ$. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **76**, 49 u. 173; *J. B.* **1873**, 224). — Das bei der Einw. von W. erhaltene orangerotgefärbte Prod nähert sich in seinen Eigenschaften dem P_4H_2, denn es entwickelt beim Erwärmen im Strome von CO_2, sogar bei 70°, ein Gas, welches Ag aus angesäuertem, wss. $AgNO_3$ reduziert; es löst sich beinahe ohne Rückstand beim Erwärmen in KOH auf und entzündet sich mit rauchender HNO_3. K. LISSENKO (*Ber.* **9**, 1313; *J. B.* **1876**, 197). — Trockener H_2S reagiert bei gewöhnlicher Temp. nicht mit P_2J_4, bei

110⁰ bis 120⁰ entwickelt sich dagegen langsam HJ und es bildet sich $P_4S_3J_2$ nach: $2P_2J_4 + 3H_2S = P_4S_3J_2 + 6HJ$. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1301; *C.-B.* **1893** I, 249; *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 221; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 841). — Wirkt auf B_2O_3 nicht ein. G. Gustavson (*Z. Chem.* **1870**, 521; *J. B.* **1870**, 286). — Reagiert mit P_2S_3 nach: $P_2S_3 + P_2J_4 = P_4S_3J_2 + J_2$. L. Ouvrard. — BBr_3 bildet mit P_2J_4 die Verb. $P_2J_4,2BBr_3$. Tarible (*Compt. rend.* **132**, 204; *C.-B.* **1901** I, 498). — AgCl reagiert mit P_2J_4 schon bei gewöhnlicher Temp. nach: $3PJ_2 + 6AgCl = 2PCl_3 + P + 6AgJ$ unter B. von gewöhnlichem Phosphor. Gautier (*Compt. rend.* **78**, 286; *J. B.* **1874**, 225). — Bei der Einw. von HgCl entsteht nach: $3P_2J_4 + 12HgCl = 4PCl_3 + 12HgJ + 2P$ roter Phosphor. A. Besson. — Beim Erhitzen mit Weinsäure und W. auf 100⁰ wird zuerst Äpfelsäure, dann Bernsteinsäure gebildet; über 120⁰ treten auch Gase auf. Dessaignes (*Compt. rend.* **50**, (1860) 579; **51**, (1860) 372; *Ann.* **117**, (1861) 134). — Einw. auf Halogenalkyle: V. Auger (*Compt. rend.* **139**, 671; *C.-B.* **1904** II, 1598).

	Berechnet von Ritter	Corenwinder	Ritter
P	11.2	11.4	10.5
2J	88.8		88.6
PJ_2	100.0		99.1

e) P_3J_4(?). — Bildet sich vielleicht intermediär bei der B. von rotem P aus gewöhnlichem bei Ggw. von J und CCl_4 und zersetzt sich dann unter der Einw. des Lichtes usw. nach: $P_3J_4 = P_2J_4 + P$ (rot). Verhältnis P : J ber. 23.0 : 127; gef. 23.6 : 127. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 1349; *C.-B.* **1897** II, 175).

f) PJ_3. α) *Bildung.* — 1. Beim Auflösen der berechneten Mengen von J und gewöhnlichem P in CS_2. Corenwinder; L. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 224; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 841). — 2. Bei der Einw. von HJ auf PCl_3 bei gewöhnlicher Temp. unter Entw. von HCl. Hautefeuille (*Bull. soc. chim.* [2] **7**, 198; *J. B.* **1867**, 172); P. de Wilde (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, 774; *Ber.* **16**, 217; *J. B.* **1883**, 324). Die Rk. vollzieht sich sowohl bei Anwendung von trockenem HJ und PCl_3 für sich, als auch bei Ggw. von CCl_4 und verläuft ohne B. eines Zwischenproduktes. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 1347; *C.-B.* **1897** II, 175). — 3. Neben P_2S_3 bei der Selbstzersetzung von P_2SJ_4 nach: $3P_2SJ_4 = P_2S_3 + 4PJ_3$. L. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 225; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 841). — 4. Neben HPO_3 bei der Einw. von HJ auf $POCl_3$. A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 814; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092). — 5. Bei der Einw. von HJ auf $PSCl_3$ nach: $PSCl_3 + 5HJ = PJ_3 + J_2 + H_2S + 3HCl$. A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 1200; *Ber.* **29**, Ref. 540; *C.-B.* **1896** II, 147). — 6. Beim Erhitzen von PCl_3 mit KJ unter Ausschluß von W. und von O im geschlossenen Rohre. H. L. Snape (*Chem. N.* **74**, 27; *Ber.* **29**, Ref. 1101; *C.-B.* **1896** II, 529). — 7. Bei der Einw. von J bei Ggw. von CCl_4 auf P_2O. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 962). — 8. Als Sublimat beim Erhitzen von P_2J_4 unter 15 mm Druck auf 100⁰ bis 120⁰. A. Besson (*Compt. rend.* **124**, 1347; *C.-B.* **1897** II, 175). — 9. Neben anderen Prodd. beim Erhitzen von PCl_5 mit PH_4J nach: $3PCl_5 + 3PH_4J = PJ_3 + PCl_3 + 12HCl + P_4$. Das PJ_3 kann dem Gemische durch CS_2 entzogen werden. E. u. P. Fireman (*Am. Chem. J.* **30**, 116; *C.-B.* **1903** II, 703). — 10. Neben P_2J_4 bei der Einw. von Jodlösung auf P_4J. R. Boulouch (*Compt. rend.* **141**, 256; *C.-B.* **1905** II, 742).

β) *Darstellung.* — 1. Man löst 1 T. P und 12 T. J in CS_2, dampft die Fl. unter Luftabschluß ein und kühlt den Rückstand durch eine Kälte-

mischung von NaCl und Eis ab. Es scheiden sich rote Kristallblätter ab, die durch Überleiten von Luft bei 50° bis 60° vom anhängenden CS_2 befreit werden und durch Schmelzen in große Kristalle übergehen. CORENWINDER. Diese Methode ist wegen der Leichtlöslichkeit von PJ_3 in CS_2 nicht empfehlenswert; man muß die Lsg. zur Trockene oder bis zur Syrupkonsistenz eindampfen und dann energisch abkühlen; ein reines Prod. wird so nicht erhalten. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 1346; *C.-B.* **1897** II, 175). — 2. Man läßt trockenen HJ und PCl_3 entweder für sich oder bei Ggw. von CCl_4 miteinander reagieren. A. BESSON.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Große säulenförmige Kristalle von roter Farbe. CORENWINDER. Hexagonale, tiefrot gefärbte Blätter. L. OUVRARD. Tiefrot gefärbte Kristalle. A. BESSON. — Zersetzt sich an feuchter Luft sogleich. CORENWINDER. Viel leichter an feuchter Luft zersetzlich als P_2J_4. L. OUVRARD. — Hexagonal (trigonal?). a : c = 1 : 1.1009, NORDENSKIÖLD (*K. Sv. Vet. Akad. Handl.* **2**, (1874) No. 2). Aus dem Schmelzflusse hexagonale Prismen mit Basis, seltener mit Bipyramide {$10\bar{1}2$}, meist Durchkreuzungszwillinge nach {$11\bar{2}2$}. Aus CS_2-Lsg. kleine Tafeln {0001}, {$10\bar{1}0$}. — (0001) : (0001) = *95°30' (0001) : ($10\bar{1}2$) = ber. 32°26' gef. 33° etwa. GROTH (*Chem. Kryst.* I, (1906) 226). — F. 55°. CORENWINDER. L. OUVRARD; H. L. SNAPE. 61°. A. BESSON. Siedet bei stärkerem Erhitzen unter Verflüchtigung von Jod, CORENWINDER, unter Zers. L. OUVRARD. — DD. gef. bei 250° unter vermindertem Drucke 14.32 und 14.61; ber. für PJ_3: 14.29. L. TROOST (*Compt. rend.* **95**, 293; *Ber.* **15**, 2357; *J. B.* **1882**, 50).

Bildungswärme: P + J_3 (Gas) = PJ_3 (krist.) . . . . . + 26 700 cal.; P + J_3 (fest) = PJ; (krist.) . . . . . + 10 500 cal. BERTHELOT u. LOUGUININE (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 107). — P (fest) + J_3 (fest) = PJ_3 . . . . . + 10 900 cal. J. OGIER (*Compt. rend.* **92**, 83; *J. B.* **1881**, 1126).

Sll. in CS_2. L. OUVRARD; A. BESSON. — DE für PJ_3 fest bei 20°: 3.66, für PJ_3 fl. bei 65°: 4.12. H. SCHLUNDT (*J. Phys. Chem.* **8**, 122; *C.-B.* **1904** I, 1391). Sublimiert unter 15 mm Druck zwischen 100° bis 120°; bei höherer Temp. entwickelt sich Jod. A. BESSON.

δ) *Chemisches Verhalten.* — Wird durch Cl unter B. von PCl_3 zersetzt. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [3] **35**, (1849) 345; *J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 40; *J. B.* **1849**, 243; *Chem. Soc. Quart. J.* **3**, (1851) 15; *Ann.* **74**, 88; *J. B.* **1850**, 276). — Setzt man zu der Lsg. in CS_2 in der Kälte Hg zu, so findet zuerst Reduktion zu P_2J_4 statt; bei einem Überschusse von Hg bilden sich HgJ und Quecksilberjodophosphid. A. BESSON. — Zerfällt mit W. in H_3PO_3 und HJ, während sich pomeranzengelbe Flocken ausscheiden. CORENWINDER. Wird durch W. sofort ohne Abscheidung von J oder eines anderen festen Prod. zersetzt. A. BESSON. — Trockener H_2S reagiert auf geschmolzenes PJ_3 langsam nach: $2PJ_3 + 2H_2S = P_2S_2J_2 + 4HJ$; bei 150° nach: $2PJ_3 + 3H_2S = P_2S_3 + 6HJ$. L. OUVRARD. — Wirkt auf B_2O_3 nicht ein. G. GUSTAVSON (*Z. Chem.* **1870**, 521; *J. B.* **1870**, 286). — Oberhalb −65° reagiert PJ_3 mit fl. NH_3 nach: $PJ_3 + 15NH_3 = 3(NH_4J,3NH_3) + P(NH_2)_3$, jedoch ist das entstehende $P(NH_2)_3$ in dem ammoniakalischen NH_4J l. und zersetzt sich in dem Lösungsmittel langsam unter Abscheidung von $P_2(NH)_3$. C. HUGOT (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1236; *C.-B.* **1906** Ia, 319). — Reagiert mit P_2S_3 nach: $2P_2S_3 + 2PJ_3 = 3P_2S_2J_2$; ein Überschuß von PJ_3 wirkt aber nach: $P_2S_3 + 4PJ_3 = 3P_2SJ_4$. L. OUVRARD. — BBr_3 reagiert mit PJ_3 erst beim Erhitzen nach: $2PJ_3 + 2BBr_3 = P_2J_4,2BBr_3 + 2J$. TARIBLE (*Compt. rend.* **132**, 204; *C.-B.* **1901** I, 498). — Verwandelt sich beim Destillieren mit $HgCl_2$ in PCl_3. GLADSTONE. — Einw. auf Alkohole: J. W. WALKER u. F. M. G. JOHNSON (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 232; *J. Chem. Soc.* **87**, 1592; *C.-B.* **1905** II, 1664).

	Berechnet von CORENWINDER	CORENWINDER	A. BESSON
P	7.6	6.9	7.70
3J	92.4		92.43
PJ_3	100.0		100.13

g) PJ_5. — Eine gewogene Menge P wird in CS_2 gelöst und mit etwas mehr, als der zur B. von PJ_5 notwendigen Menge J innerhalb einer Atm. von N gemischt und der CS_2 und das überschüssige J bei 45° bis 50° unter vermindertem Drucke entfernt. — Die zum größten Teile aus PJ_5 bestehende Masse bildet dünne, dunkelrotgefärbte, fast schwarz aussehende Prismen, welche sich wesentlich von den aus CS_2 anschießenden Kristallen des J unterscheiden. — Wird durch W. und Alkalien hauptsächlich in H_3PO_4 und HJ, aber nur wenig H_3PO_3 zersetzt. — Bestand aus 80.0% PJ_5 und 20.0% PJ_3. — P gef. als Na_3PO_4: 1.371 g, als Na_2HPO_3: 0.562, P-Verlust: 0.062 g, Summe P = 1.995. Gesamtes J gef. 35.040 g. — 1.371 g P erfordern für PJ_5: 28.016 g J; 0.562 g P erfordern für PJ_3: 6.890 g J. Gesamtes J ber. 34.906 g. F. HAMPTON (*Chem. N.* **42**, 180; *Ber.* **13**, 1976; *J. B.* **1880**, 275).

B. *Phosphoniumjodid.* PH_4J. a) *Bildung und Darstellung.* — 1. HJ und PH_3, als Gase in einem Gefäße möglichst trocken zusammentretend, verdichten sich zu farblosen Kristallen. HOUTON LABILLARDIÈRE (*Ann. Chim. Phys.* **6**, (1817) 304; *Gilb.* **68**, (1821) 253; *N. Tr.* **3** I, 189). — 2. Man erhitzt in einer Retorte ungefähr gleiche At. P und J mit wenig W.; zuerst entwickelt sich freier HJ, dann sublimiert PH_4J. Wahrscheinlich entsteht hierbei zuerst H_3PO_2, welche mit dem übrigen W. in H_3PO_4 und PH_3 zerfällt: $2P + 2J + 4H_2O = H_3PO_4 + PH_4J + HJ$; doch beträgt die Ausbeute viel weniger; vielleicht, weil sich der meiste HJ entwickelt, bevor die Zers. der H_3PO_2 vollständig erfolgt ist. — GAY-LUSSAC erhielt zuerst auf diese Art ein weißes Sublimat, welches in Würfeln kristallisierte, mit Wasser PH_3 entwickelte, aber von ihm nicht genauer untersucht wurde. — SERULLAS (*J. chim. méd.* **8**, (1832) 6; *Schw.* **64**, (1832) 238; *Pogg.* **24**, (1832) 345) bringt in eine Retorte durch den Tubus 4 T. J und 1 T. P, mit grob zerstoßenem Glas gemengt, befeuchtet das Gemenge mit etwas über 1/2 T. W. und verbindet den Retortenhals schnell mittels eines Stöpsels mit einer langen, durch feuchtes Leinen kühl erhaltenen Glasröhre. Die Entw. von HJ und PH_4J erfolgt sogleich und wird durch gelindes Erhitzen der Retorte unterhalten. Mittels einer glühenden Kohle treibt man die in den Retortenhals sublimierte Verb. in die Röhre, in welcher sie sich als eine harte Kristallrinde absetzt. Diese wird mit einem scharfen Metallstabe abgelöst und durch nochmalige Sublimation in der Retorte mit Röhre gereinigt. Die Menge des erhaltenen PH_4J ist höchstens der des angewandten P gleich. — H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 151) erhitzt in einer Retorte 1 T. P mit 4 T. J und sehr wenig W. oder besser mit wss. HJ, leitet die Dämpfe in eine lange Glasröhre und nimmt, nachdem das gesamte PH_4J durch Erwärmen in dieselbe getrieben ist, diese von der Retorte ab, leitet einen durch $CaCl_2$ getrockneten Luftstrom hindurch, um den HJ auszutreiben und schmilzt sie an beiden Enden zu. — Man bringt in eine nicht zu kleine, tubulierte Retorte trockenen CS_2, löst darin 100 g P auf und bringt unter Abkühlung 175 g J in kleinen Anteilen ein. Darauf wird der CS_2 abdestilliert und der letzte Rest desselben durch einen Strom von trockenem CO_2 entfernt, in welchem die Retorte gelinde erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird an Stelle des Kühlers ein langes, weites, dünnwandiges Glasrohr an die Retorte angefügt und das Ende des Rohres mit einem Gasleitungsrohr in Verb. gebracht, welches in eine mit etwas W. gefüllte Flasche taucht, ohne die Oberfläche des W. zu berühren. Darauf giebt man durch ein am Ende ausgezogenes Trichterrohr 50 g W. in kleinen Anteilen zu dem Jodphosphor. Beim jedesmaligen Hinzufügen desselben findet eine lebhafte Rk. statt, es verdichtet sich PH_4J im Inneren der Retorte und in dem weiten Glasrohre und es entweicht eine geringe Menge von HJ, die von dem vorgelegten W. aufgenommen wird. Nachdem die gesamte Menge des W. eingetragen ist, erwärmt man die Retorte anfangs gelinde, später bis zum schwachen Glühen und treibt das PH_4J vollständig in das Glasrohr. Nach dem Erkalten zerschlägt man dasselbe und erhält so das PH_4J in dicken, dem NH_4Cl ähnlichen Krusten,

deren Menge bei den angewandten Verhältnissen ungefähr 120 g beträgt. Die vorgeschriebenen Quantitäten haben sich bei vielen Darstellungen als zweckmäßig bewährt; sie entsprechen nicht genau, aber ungefähr der Gleichung: $P_2J + 2H_2O = PH_4J + PO_2$. BAEYER (*Ann.* **155**, 266; *J. B.* **1870**, 511). — Die B. verläuft also nach: $13P + 9J + 21H_2O = 3H_4P_2O_7 + 7PH_4J + 2HJ$, weshalb sich zur Darst. 100 T. P, 170 T. J und 60 T. W. empfehlen. Man arbeitet am vorteilhaftesten im großen: 400 g P, 680 g trockenes J und 240 g W. sind Mengen, welche sich für die Darst. im Laboratorium eignen. Zur Verarbeitung dieser Quantitäten muß man eine Retorte von 1 Liter Inhalt anwenden. In derselben wird der P in seinem gleichen Gew. trockenen CS_2 gelöst und in diese Lsg. das J unter guter Abkühlung eingetragen: der CS_2 wird alsdann sorgfältig im Wasserbade abdestilliert, eine Operation, welche mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Bleibt CS_2 zurück, so entstehen in dem nun folgenden Sublimationsprozesse flüchtige schwefelhaltige Prodd., zumal H_2S, welcher in der Tat niemals vollständig zu vermeiden ist. Bei der Sublimation ist es von Wichtigkeit, im Anfang nur gelinde zu erwärmen und das W. aus dem Tropftrichter recht langsam einfließen zu lassen, damit ein Verdampfen desselben möglichst vermieden wird. Während der ganzen Operation leitet man durch den Apparat einen langsamen Strom von CO_2, welcher einem Zurücksteigen der für die Absorption des HJ vorgelegten Fl. vorbeugt. Zu demselben Zwecke hat man die Verbindungsröhren zu Kugeln von ziemlichem Umfange ausgeblasen und die erste Absorptionsflasche mit verd. HJ statt mit reinem W. gefüllt. Auf diese Weise ist jede Gefahr des Eindringens von Luft in den Apparat, welche, mit den heißen Gasen in Berührung kommend, leicht Explosionen veranlassen könnte, vollständig beseitigt. Das PH_4J sammelt sich vorzugsweise in der 1.3 bis 1.5 m langen, 3 bis 4 cm weiten Röhre aus starkem Glase, zum sehr geringen Teile auch in der angebrachten, zweihalsigen Kugelvorlage, welche daher, um ein Verstopfen zu vermeiden, durch ein möglichst weites Glasrohr mit der Sammelflasche verbunden sein muß. Eine gut geleitete Sublimation nimmt 8 bis 9 Stunden in Anspruch. Gegen Ende der Operation wird die Temp. etwas verstärkt. Ist der Prozeß zu Ende, so wird die eine Mündung der langen Röhre mit einem Korke geschlossen und das in dicken Krusten an den Wänden sitzende PH_4J mit einem starken, oben umgebogenen und zugeschärften Eisendrahte losgearbeitet, um in gut schließenden Flaschen aufbewahrt zu werden. Die als Nebenprodukt auftretende HJ ist ziemlich konz., enthält aber gewöhnlich etwas H_3PO_4. A. W. HOFMANN (*Ber.* **6**, 286; *Monit. scient.* [3] **3**, 978; *J. B.* **1873**, 221). — 3. Bei zweistündigem Erhitzen von konz. HJ mit rotem P im geschlossenen Rohre auf 160° sublimieren große Kristalle von PH_4J. OPPENHEIM (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 163; *J. B.* **1864**, 139). — 4. Man leitet nicht selbstentzündlichen PH_3 durch mit CaO gefüllte Trockenröhren in ein Glasrohr, welches einige Kristalle von J enthält. Letztere verwandeln sich bei gelindem Erwärmen in roten Jodphosphor, während im kalten Teile der Röhre ein silberweißes Kristallnetz von PH_4J sich bildet: $5J + 4PH_3 = PJ_2 + 3PH_4J$. A. W. HOFMANN (*Ann.* **103**, (1857) 355; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 380; *C.-B.* **1858**, 16; *J. B.* **1857**, 109). — 5. Bei der sehr heftig verlaufenden Einw. von HJ auf H_3PO_2 nach: $3H_3PO_2 + HJ = 2H_3PO_3 + PH_4J$. A. L. PONNDORF (*Jenaische Z. Med. Naturw.* [2] **3**, II. *Suppl.* 45; *J. B.* **1876**, 45). Durch Sättigen von geschmolzener H_3PO_2 mit HJ und unter Abkühlen, bis die Absorption aufhört, erhält man ein Prod., welches beim Erwärmen in Kohlendioxyd PH_4J, nicht selbstentzündlichen PH_3 und HJ abscheidet, während H_3PO_4 zurückbleibt. K. LISSENKO (*Ber.* **9**, 1313; *J. B.* **1876**, 197). — 6. Neben H_3PO_3 beim Erhitzen von gewöhnlichem P mit HJ und neben P_2J_4 beim Überleiten von HJ über gewöhnlichen P. Man bringt in eine konz. wss. Lsg. von HJ Stückchen von gewöhnlichem P bei gewöhnlicher Temp. und leitet bei Beginn der Rk. HJ ein, oder fügt etwas freies J hinzu. Das nach $P_2 + HJ + 3H_2O = PH_4J + H_3PO_3$ gebildete PH_4J wird durch Absaugen der farblosen Masse und Auswaschen mit HJ leicht genügend rein erhalten. DAMOISEAU (*Compt. rend.* **91**, 883; *Ber.* **13**, 2410; *J. B.* **1880**, 273). — 7. Wahrscheinlich bei der Einw. von HJ auf feuchten roten P im Sonnenlichte. A. RICHARDSON (*J. Chem. Soc.* **51**, 801; *J. B.* **1887**, 365).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Große, wasserhelle, diamantglänzende Kristalle. Nach GAY-LUSSAC und HOUTON LABILLARDIÈRE Würfel, nach H. ROSE (*Pogg.* **46**, (1839) 636) quadratische Säulen mit abgestumpften Endkanten

und Ecken. — Die Kristalle zerfließen an der Luft, besonders an feuchter, unter Entw. von PH_3. H. ROSE. — HOUTON LABILLARDIÈRE unterschied zwei Verbb., je nachdem leicht- oder schwerentzündlicher PH_3 zur Darst. (1) angewandt wurde; obgleich sie dieselben Eigenschaften zeigten, sollte in der ersteren 1 Vol. HJ mit $^1/_2$ Vol. leichtentzündlichem und in der letzteren mit 1 Vol. schwerentzündlichem PH_3 verbunden sein. Aber H. ROSE und LEVERRIER (*Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 192) zeigten, daß sich auch der leichtentzündliche PH_3 mit HJ zu gleichen Vol. vereinigt und beide Verbb. ganz identisch sind.

Kp. ungefähr 80°. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **68**, (1838) 430). — *Bildungswärme*: PH_3 (Gas) + HJ (Gas) = PH_4J (fest) . . . . + 24170 cal.; J (fest) + H_4 + P (fest) = PH_4J . . . . + 29500 cal. J. OGIER (*Compt. rend.* **89**, 705; *Bull. soc. chim.* [2] **32**, 484; *Ber.* **12**, 2380; *J. B.* **1879**, 119; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 5; *J. B.* **1880**, 113). — *Zersetzungswärme*: PH_4J + W. = PH_3 (Gas) + HJ (gelöst) . . . . —4770 cal. J. OGIER.

Die Kristalle lassen sich in verschlossenen Gefäßen durch gelindes Erwärmen ohne zu schmelzen hin und her sublimieren. H. ROSE. — Der Dampf läßt sich ohne jede Zers. durch eine glühende Röhre leiten, in welcher sich schmelzender Borax befindet. SERULLAS. Nach H. ROSE setzt die Verb. schon bei gelindem Erhitzen P ab, welcher die Kristalle bräunlichgelb färbt.

c) *Chemisches Verhalten.* — Wird durch O nicht zersetzt. HOUTON LABILLARDIÈRE. — Bei der Einw. von Cl entsteht ein in W. unlöslicher roter Körper, der ein Gemenge von rotem P und P_4H_2 ist. J. C. CAIN (*Chem. N.* **70**, 80; *C.-B.* **1894** II, 648). — Hg wirkt nicht zersetzend. HOUTON LABILLARDIÈRE. — W. und wss. Fll., wie wss. NH_3 oder KOH nehmen HJ auf und entwickeln schnell unter Aufbrausen schwerentzündlichen PH_3. H. ROSE. Selbst konz. wss. NH_3 entwickelt fast immer schwerentzündliches Gas. H. ROSE; A. W. HOFMANN (*Ber.* **4**, 200; *Ber. Berl. Akad.* **1871**, 84; *J. Chem.* **1871**, 380; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, 140; *Bull. soc. chim.* [2] **15**, 170; *J. B.* **1871**, 244); C. RAMMELSBERG (*Ber.* **6**, (1873) 88); J. MESSINGER u. C. ENGELS (*Ber.* **21**, (1888) 326). — NH_3 bildet NH_4J und treibt ebensoviel Vol. PH_3 aus, als Vol. NH_3 absorbiert werden. HOUTON LABILLARDIÈRE. — Konz. H_2SO_4 zersetzt die Verb. schnell unter gleichzeitiger Entw. von H_2S und SO_2, die sich wechselseitig zersetzen und unter Abscheidung von S, P und J, während die H_2SO_4 noch eine Säure des P und HJ, der sich dann auch noch zersetzt, aufgelöst enthält. SERULLAS. — HNO_3, HJO_3, $HBrO_3$ und $HClO_3$ entflammen PH_4J bei gewöhnlicher Temp.; $HClO_4$ zersetzt die Verb. nur langsam und beim Erwärmen. SERULLAS. — Kohlendioxyd, HOUTON LABILLARDIÈRE, H. JAHN (*Ber. Wien. Akad.* **80** II, 1089; *J. B.* **1880**, 391), H_2S und HCl wirken nicht zersetzend, HOUTON LABILLARDIÈRE, ebensowenig erhitzter Eisessig. SERULLAS. — Beim Übergießen von PH_4J mit PCl_3 findet eine verwickelte, unter Wärmeabsorption vor sich gehende Rk. statt, deren Hauptprodukte HCl, PH_3, P_4H_2 und P_2J_4 sind. Der Vorgang erklärt sich durch die leichte Zersetzbarkeit des PH_4J; der daraus entstehende PH_3 zersetzt sich mit PCl_3 in der geschilderten Weise, HJ setzt sich mit PCl_3 in HCl und PJ_3 um, welch letzteres durch PH_3 zu P_2J_4 reduziert wird. P. DE WILDE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **3**, 774; *Ber.* **16**, 217; *J. B.* **1888**, 324). — PH_4J und PCl_5 scheinen bei gewöhnlicher Temp. nur an den Berührungspunkten aufeinander einzuwirken; beim Erhitzen äquimolekularer Mengen tritt Rk. nach: $3PCl_5 + 3PH_4J = PJ_3 + PCl_3 + 12HCl + P_4$ ein. Die Einw. ist beendet, wenn die Röhren $2^1/_2$ Stunden auf 90° bis 100°, 3 Stunden auf 100° bis 110° und 5 Stunden auf 120° bis 125° erhitzt worden sind; in einem Falle, in welchem bis auf 135° erhitzt worden war, wurde die B. von P_2J_4 beobachtet. E. u. P. FIREMAN (*Am. Chem. J.* **30**, 116; *C.-B.* **1903** II, 703). — $POCl_3$ reagiert mit PH_4J bei ungefähr 100° heftig unter B. von HCl, P_2J_4, rotem, jodhaltigem P und Metaphosphorylchlorid. A. BESSON (*Compt. rend.* **124**, 763; *C.-B.* **1897** I, 961). — Beim Erhitzen von PH_4J mit $PSCl_3$ kann die B. von P_2SJ_2 nicht konstatiert werden. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 1200; *Ber.*

29, Ref. 540; *C.-B.* **1896** II, 147). — Trockene Chlorate, Bromate und Jodate entflammen PH_4J bei gewöhnlicher Temp.; $AgNO_3$ wirkt heftig ein unter starker Wärmeentwicklung und B. von AgJ und Ag_3PO_4; $KClO_4$ und KNO_3 zersetzen die Verb. nur beim Erwärmen und langsam; Ag_2O verwandelt sich damit unter Wärmeentwicklung in AgJ und entwickelt leichtentzündlichen Phosphorwasserstoff; HgCl liefert HgJ_2, HCl und PH_3; HgBr zerfällt mit PH_4J in HgJ_2 und PH_4Br, welchem jedoch noch PH_4J beigemengt ist. $Hg(CN)_2$ oder KCN zerfallen mit PH_4J in HgJ_2 bzw. KJ, HCN und PH_3. SERULLAS. — Bei zehnstündigem Erhitzen von 6.8 g $SbCl_5$ und 3.6 g PH_4J im geschlossenen Rohre auf 100° bis 110° und nochmaligem fünfstündigen Erhitzen auf dieselbe Temp. nach Öffnen des Rohres tritt Rk. nach: $3SbCl_5 + 3PH_4J = SbJ_3 + 2SbCl_3 + 9HCl + PH_3 + P_2$ ein; in offenen Gefäßen und bei gewöhnlicher Temp. wirken PH_4J und $SbCl_5$ mit explosionsartiger Heftigkeit aufeinander ein, wobei mit anderen Gasen auch J entweicht. E. u. P. FIREMAN. — Eine deutliche Rk. zwischen PH_4J und $SnCl_4$ beginnt erst bei etwa 160°. Auch beim Erhitzen im geschlossenen Rohre verläuft die Einw. bedeutend träger als beim $SbCl_5$ und PCl_5; erst bei häufiger wiederholtem Erhitzen auf 90° bis 100° schien die Einw. nach: $4SnCl_4 + 4PH_4J = SnJ_4 + 3SnCl_2 + 10HCl + 2PH_3 + P_2$ beendet, doch trat bei 250° bis 260° noch einmal Rk. so ein, daß die Rk. nach: $6SnCl_4 + 6PH_4J = 3SnCl_2 + 3SnJ_2 + 18HCl + 2PH_3 + 4P$ verläuft. E. u. P. FIREMAN. — Zerfällt beim Erhitzen mit absol. A. in C_2H_5J und PH_3. SERULLAS. — Einw. auf Aldehyde: J. DE GIRARD (*Compt. rend.* **94**, 215; *J. B.* **1882**, 732; *Ann. Chim. Phys.* [6] **2**, 5; *J. B.* **1884**, 1356). — Reagiert unter 140° nicht mit CS_2, bei höheren Tempp. nach: $3CS_2 + 4PH_4J = P(CH_3)_3,HJ + 3H_2S + 3PSJ$. E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 180; *J. B.* **1874**, 858). Beim Erhitzen von PH_4J mit dem drei- bis vierfachen Vol. CS_2 auf 120° bis 140° bilden sich PH_3, H_2S, CH_4, Spuren eines höheren Kohlenwasserstoffes und außerdem eine tiefrot gefärbte Lsg., die beim Verdunsten in trockener Luft rotgefärbte, zu Rosetten vereinigte Nadeln liefert. Diese enthalten im Mittel 86.1 % J, 10.6 % P, 1.5 % S und außerdem C und zersetzen sich mit W. oder A. unter Entw. von H_2S und B. eines Prod. von der Zus. $C_5H_6S_7P_6O_{12}$. H. JAHN (*Ber. Wien. Akad.* **80** II, 1089; *J. B.* **1880**, 391; *Ber.* **13**, (1880) 127 u. 614). — Bildet mit C_6H_5CHO Mono- und Dibenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd. LITTHAUER (*Ber.* **22**, 2144; *C.-B.* **1889** II, 682). — $COCl_2$ reagiert bei mehrtägigem Stehen bei 0° bis 10° wesentlich nach: $4PH_4J + 8COCl_2 = 16HCl + 8CO + P_2J_4 + 2P$. A. BESSON (*Compt. rend.* **122**, 140; *Ber.* **29**, Ref. 165; *C.-B.* **1896** I, 534). — Beim Überleiten von feuchtem CNCl findet keine Einw. statt. J. TRAUBE (*Ber.* **18**, 462; *J. B.* **1885**, 632).

d) *Verwendung.* — Das PH_4J ist ein Agens von mannigfaltigster Verwendbarkeit, ganz abgesehen von seiner Anwendung als kräftiges Reduktionsmittel; es gibt kein geeigneteres Material für die Darst. von reinem PH_3 und in ähnlicher Weise dient es zur leichten und schnellen Darst. einer HJ von höchster Konz.; bei vielen Rkk. kann man es geradezu statt HJ direkt verwenden. A. W. HOFMANN (*Ber.* **6**, (1873) 292).

		H. ROSE
HJ	78.73	79.09
PH_3	21.27	20.91
PH_4J	100.00	100.00

H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 154).

PHOSPHOR, JOD, SAUERSTOFF (WASSERSTOFF) BZW. STICKSTOFF.

A. *Phosphoroxyjodide.* — Eine geringe Menge eines Phosphoroxyjodides bildet sich möglicherweise bei Einw. von HJ auf $POCl_3$, denn das dabei entstehende PJ_3 lieferte bei der Zers. mit k. W. eine geringe Menge gelbgefärbter, kristallinischer Blättchen. A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 816; *Ber.* **29**, Ref. 410; *C.-B.* **1896** I, 1092).

a) $P_3O_8J_6$. — Bei der Darst. von C_2H_5J blieben im Retortenrückstande goldgelb gefärbte Schuppen zurück, welche durch Auflösen in W., Filtration vom ungelöst bleibenden roten P und Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade gereinigt wurden. — Rotgefärbte, körnige Kristalle, welche durch Abpressen zwischen Filtrierpapier und Umkristallisieren rein, einmal in größeren Kristallen mit glänzenden Flächen erhalten werden konnten. — Schmilzt bei etwa 140° zu einer braunrot gefärbten Fl. und erstarrt dann zu einer kristallinischen, tiefbraunrot gefärbten Masse. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen gelblich gefärbte Dämpfe, welche Stärkekleister blau färben und sich an einer kalten Oberfläche als gelblichrotgefärbter, kristallinischer Anflug kondensieren, welcher in sämtlichen Eigenschaften mit der ursprünglichen Verb. übereinstimmt. — Ll. in W., A. und Ae. unter B. von farblosen Lsgg. B. S. Burton (*Am. Chem. J.* **3**, 280; *Ber.* **14**, 2821; *J. B.* **1881**, 193).

b) PO_2J_2 *bzw.* $P_4O_8J_8$. — 1. Bei der Darst. von rauchender HJ aus dem Rückstande. — 2. Anscheinend bei der Darst. von CH_3J. — Kann durch Einleiten von PH_3 in eine Lsg. von J in HJ nicht erhalten werden. — Ähnlich wie $P_3O_8J_6$ (vgl. a)). — Nach 2) bilden sich beim Behandeln des Rückstandes mit W. und Eindampfen des Filtrates keine Kristalle, sondern gelbgefärbte, wie As_2S_3 aussehende Flocken. — Enthält keinen Wasserstoff. R. S. Burton (*Am. Chem. J.* **3**, 280; *Ber.* **14**, 2821; *J. B.* **1881**, 194).

B. *Phosphorige Säure und Jodsäure.* (?) — HJO_3 und H_3PO_3, in wss. Lsg. miteinander gemischt, liefern eine gelbe, kristallinische, sublimierbare Masse. H. Davy. — Serullas (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 113, 208, 211 u. 216; **45**, (1830) 59; *Pogg.* **18**, (1830) 97 u. 112; **20**, (1830) 515) bezweifelt die Existenz dieser Verb. S. auch C. W. Blomstrand (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 316).

C. $P_2O_5,18J_2O_5,4H_2O$ (?). *Phosphorjodsäure.* — Beim Kochen von syrupförmiger H_3PO_4 mit pulverförmigem J_2O_5 wird ein Teil des letzteren gelöst und an der Oberfläche der Fl. entstehen feine lange Nadeln; in diesem Augenblicke wird die klare Fl. dekantiert und auf 60° gehalten. Allmählich entwickeln sich dann Kristalle dieser Verb., deren B. nach 12 Stunden beendet ist. Man saugt die Kristalle ab, preßt sie in einer trockenen Atm. auf Thon ab, pulverisiert sie und trocknet sie noch einige Tage zwischen zwei Thonplatten in einer trockenen Atmosphäre. — Sehr schöne, prismatische, manchmal 0.02 m lange Kristalle. — Eine kleine Menge W. ruft sofort Zers. hervor, indem sich J_2O_5 ausscheidet, welches durch mehr W. gelöst wird. P. Chrétien (*Compt. rend.* **123**, 178; *Ber.* **29**, Ref. 619; *C.-B.* **1896** II, 527; *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 387; *C.-B.* **1898** II, 1195).

		P. Chrétien	
J_2O_5	96.56	96.55	96.54
P_2O_5	2.28	2.32	2.26
H_2O	1.16	1.2	
$P_2O_5,18J_2O_5,4H_2O$	100.00	100.07	

D. *Ammoniumphosphorjodat.* $4(NH_4)_2O,P_2O_5,18J_2O_5,12H_2O$. — Wie das entsprechende Kaliumsalz (vgl. Bd. II, 1, S. 148). — Kristallisiert in schönen Prismen. P. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 391; *C.-B.* **1898** II, 1195).

	Berechnet für	P. Chrétien	
$(NH_4)_2O$	3.16		3.12
P_2O_5	2.16		2.25
J	91.39	69.41	91.37
O		21.96	
H_2O	3.29		3.26
$4(NH_4)_2O,P_2O_5,18J_2O_5,12H_2O$	100.00		100.00

PHOSPHOR, JOD UND SCHWEFEL.

Phosphorjodosulfide.

A. PSJ. (?) — Ein Prod. dieser Zus. entsteht vielleicht bei der Einw. von CS_2 auf PH_4J nach: $3CS_2 + 4PH_4J = 3PSJ + P(CH_3)_3,HJ + 3H_2S$. E. Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 180; *J. B.* **1874**, 858).

B. P_2SJ_2. — Man erhitzt mit HJ in der Kälte gesättigtes $PSCl_3$, am besten auf 30° bis 40°, trennt das neue Prod. vom gleichzeitig gebildeten P_2S_3 und P_2S_5 durch Extraktion mit CS_2, befreit die Lsg. durch Schütteln mit Hg von J und dampft sie ein. Es ist sehr schwer, das Prod. rein zu erhalten, da es sich nur in sehr geringer Menge bildet. — Bildet sich nicht bei der Einw. von $PSCl_3$ auf PH_4J. — Orangerotgefärbte Kristalle. — Schmilzt bei 75° zu einer orangegelbgefärbte Fl. — Ll. in CS_2. — Raucht an der Luft unter B. von HJ und H_2S. — Sublimiert im Vakuum nicht und zersetzt sich beim Erwärmen unter Abspaltung von J. — Kann als Derivat des P_2J_4 aufgefaßt werden. A. Besson (*Compt. rend.* **122**, 1200; *Ber.* **29**, Ref. 540; *C.-B.* **1896** II, 147).

C. $P_2S_2J_2$. — 1. Bei der Einw. von trockenem H_2S auf geschmolzenes PJ_3 nach: $2PJ_3 + 2H_2S = P_2S_2J_2 + 4HJ$; man leitet trockenen H_2S über PJ_3 zunächst bei dessen F. (55°) und erhöht, wenn die Rk. im Gange ist und unter den entweichenden Gasen HJ auftritt, die Temp. langsam, indem man verhütet, daß Jod entweicht, auf etwa 120°. Nach der Beendigung der Entw. der HJ läßt man das Reaktionsprodukt im H_2S erkalten, nimmt es mit CS_2 auf und verdampft aus dem Filtrate das Lösungsmittel. — 2. Bildet sich auch, wenn man P, S und J in den nach der Formel berechneten Mengen in CS_2 löst, unter Luftabschluß erhitzt und das Lösungsmittel verdampft. — 3. Bei der Einw. von PJ_3 auf P_2S_3 nach: $2P_2S_3 + 2PJ_3 = 3P_2S_2J_2$ im indifferenten Gasstrome und bei vorsichtigem Erhitzen; bei höherer Temp. wird infolge der Zers. von PJ_3 dagegen $P_4S_3J_2$ gebildet. — 4. Bei Einw. von J auf in CS_2 gelöstes P_2S_3 nach: $2P_2S_3 + 6J = 2P_2S_2J_2 + S_2J_2$. — Rotgefärbte, voluminöse, auf das polarisierte Licht sehr stark wirkende, prismatische Kristalle. — An der Luft unter Entw. von HJ sehr leicht zersetzlich. — Ll. in CS_2; leichter l. als $P_4S_3J_2$, weniger ll. als PJ_3. — Entzündet sich beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von SO_2 und J. — Wird durch W. unter B. von P_2S_3, HJ und H_3PO_4 zersetzt; später entwickelt sich infolge der Zers. von P_2S_3 durch W. auch H_2S. L. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 224; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 841).

D. P_2SJ_4. — Bei der Enw. von überschüssigem PJ_3 auf P_2S_3 nach: $P_2S_3 + 4PJ_3 = 3P_2SJ_4$. — Tiefrotgefärbe, an der Luft veränderliche Kristalle. — Ll. in CS_2. — Zersetzt sich leicht, besonders beim Umkristallisieren, in P_2S_3 und PJ_3 nach: $3P_2SJ_4 = P_2S_3 + 4PJ_3$; scheint sich aber in Lsg. besser zu halten. L. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 228; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 841).

	C)	L. Ouvrard			D)	L. Ouvrard	
P	16.32	16.21	16.18	P	11.33	11.47	11.08
S	16.84	16.56	16.69	S	5.84	5.56	5.70
J	66.84	66.80	66.75	J	92.83	92.41	92.36
$P_2S_2J_2$	100.00	99.57	99.62	P_2SJ_4	100.00	99.44	99.14

E. $P_4S_3J_2$. — 1. Bei Einw. von trockenem H_2S auf P_2J_4 bei 110° bis 120° nach: $2P_2J_4 + 3H_2S = P_4S_3J_2 + 6HJ$. — Man leitet trockenen H_2S über auf 110° bis 120° erhitztes P_2J_4, bis sich kein HJ mehr entwickelt, läßt in H_2S erkalten und behandelt die Masse mit CS_2; nach dem Abfiltrieren der geringen Menge unlöslicher Substanz (P_2S_3 und A)) verdunstet man den CS_2 im Strome von CO_2. Die Rk. verläuft außerordentlich langsam und dauert 40 bis 50 Stunden, wenn man einige g P_2J_4 anwendet; andererseits darf die Temp. wegen der Zersetzlichkeit des P_2J_4 nicht über 120° erhöht werden. — 2. Man löst S, P und J in den der Formel entsprechenden Verhältnissen in CS_2 auf, dampft ein und erhitzt den Rückstand in einem inaktiven Gase auf 120°. Die Rk. vollzieht sich ohne besondere Wärmeentwicklung. — 3. Man läßt J auf in CS_2 gelöstes P_2S_3 einwirken. Bei Anwendung gleicher T. verliert die Fl. sofort die Farbe des J und liefert beim Eindampfen Kristalle dieser Verb.

Glänzende, stark lichtbrechende Prismen von goldgelber Farbe. — An trockener Luft unveränderlich; entwickelt an feuchter Luft H_2S. — An der Luft erhitzt, schmilzt es bei 106° zu einer klebrigen Fl., welche leicht überschmolzen bleibt; entzündet sich gegen 300° und entwickelt dabei J, SO_2 und P_2O_5. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum bei 300° in J und P_2S_3. — Ll. in CS_2; wl. in C_6H_6, $CHCl_3$, absol. A. und Ae. — K. W. ist ohne Einw.; h. W. wirkt schnell zersetzend. — Rauchende HNO_3 wirkt heftig unter Explosion und Lichterscheinung ein. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1301; *C.-B.* **1893** I, 249; *Ann. Chim. Phys.* [7] **2**, (1894) 221; *Ber.* **28**, (1895), Ref. 841).

		L. Ouvrard	
P	26.17	25.61	25.82
S	20.25	20.03	19.85
J	53.58	54.04	53.44
$P_4S_3J_2$	100.00	99.68	99.11

PHOSPHOR, JOD UND FLUOR BZW. CHLOR.

A. *Phosphorfluoridjodid* (?). — PFl_3 bildet mit J eine feste gelb oder rot gefärbte Substanz, die sich nicht unter 300° bis 400° bildet; bei dieser Temp. wird aber das Glas bereits angegriffen; die Resultate hatten daher nicht den gewünschten Erfolg. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 468; *J. B.* **1885**, 441).

B. *Phosphorchlorojodide.* a) PCl_3J [vielleicht PCl_3J_2? Gutbier]. — Läßt man eine Lsg. von sehr viel J in wenig PCl_3 stehen, so erhält man nach einigen Tagen eine feste Masse, welche man in einem Luftstrome trocknet und aus CS_2 umkristallisert. — Schön rotgefärbte, sechsseitige Kristalle, die sich in Berührung mit feuchter Luft zersetzen, sehr hygroskopisch sind und daher in geschlossenen Glasröhren aufbewahrt werden müssen. Sie werden schon beim Kp. des $C_6H_5NH_2$ unter Abscheidung von J zersetzt. Charles G. Moot (*Ber.* **13**, 2030; *J. B.* **1880**, 275).

		Moot
P	7.91	8.20
3Cl	27.20	26.40
J	64.89	62.20
PCl_3J	100.00	96.80

b) PCl_5,JCl. *Phosphorpentachlorid-Chlorjod.* — Bei der Einw. 1) von PCl_5 auf JCl oder JCl_3, im letzteren Falle unter Freiwerden von Cl nach: $PCl_5 + JCl_3 = PCl_5,JCl + Cl_2$, oder 2) von PCl_3 auf JCl_3, oder 3) von J auf PCl_5 nach: $3PCl_5 + 2J = 2(PCl_5,JCl) + PCl_3$. — Die Vereinigung erfolgt bei 1) und 2) unter heftiger Wärmeentwicklung; man reinigt durch mehrstündiges Erhitzen auf 170° und sublimiert bei 200°. — Schön orangegelbe Nadeln und Blätter oder, falls bei der Darst. stärker als angegeben erhitzt wurde, amorphe, geschmolzene Masse. — Riecht stechend, wirkt auf die Haut sehr kaustisch und störend. — DD.[2600]: 4.993 (ber., falls die Verb. in Dampfform beständig ist: 12.8, falls sie, wie wahrscheinlich, in PCl_3, Cl_2 und JCl dissoziiert: 4.268. Kraut). — Raucht an feuchter Luft und zerfließt sehr schnell; W. erzeugt H_3PO_4. HCl und JCl_3. Baudrimont (*Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 8; *J. B.* **1864**, 139).

	Berechnet von Kraut		Baudrimont
P	31	7.64	
6Cl	213	56.60	56.24
J	127	34.63	35.58
PCl_5,JCl	371	98.87	

A. Gutbier.

BOR.

GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Recherch.* **1**, 276. — *Gilb.* **30**, (1808) 363.
H. DAVY. *Schw.* **2**, (1811) 48; *Gilb.* **35**, (1810) 440.
GMELIN. *Schw.* **15**, (1815) 245.
BERZELIUS. *Schw.* **23**, (1818) 160. — *Pogg.* **2**, (1824) 113.
WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Ann.* **101**, (1857) 113; *Compt. rend.* **43**, (1156) 1088; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 344; *J. B.* **1856**, 277. — *Ann.* **103**, 347; *Compt. rend.* **44**, 342; *Pogg.* **100**, 635; *J. prakt. Chem.* **71**, 38; *C.-B.* **1857**, 289; *J. B.* **1857**, 86. — *Ann.* **105**, (1858) 67; *Compt. rend.* **45**, (1857) 888; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 284; *C.-B.* **1857**, 945; *J. B.* **1857**, 91. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 63. — *Ann.* **141**, 268; *J. prakt. Chem.* **101**, 127; *Z. Chem.* **1867**, 68; *Z. anal. Chem.* **6**, 225; *C.-B.* **1867**, 591; *Compt. rend.* **64**, 19; *Instit.* **1867**, 17; **1868**, 223; *Bull. soc. chim.* [2] **7**, 390; *J. B.* **1867**, 137.
L. GATTERMANN. *Ber.* **22**, 186; *C.-B.* **1889** I, 274.
H. MOISSAN. *Compt. rend.* **114**, 319; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 473. — *Compt. rend.* **114**, 392; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 553. — *Compt. rend.* **114**, 617; *Ber.* **25**, Ref. 460; *C.-B.* **1892** I, 689. — *Compt. rend.* **116**, 1087; *Ber.* **26**, Ref. 503; *C.-B.* **1893** II, 151. — *Compt. rend.* **117**, 423; *Ber.* **26**, Ref. 764; *C.-B.* **1893** II, 908. — *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 955; *C.-B.* **1895** I, 134. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 296 u. 428; *C.-B.* **1895** II, 857 u. 1057. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 133; *C.-B.* **1896** II, 702.

Übersicht über die Eigenschaften des Bors und seiner Verbindungen: E. DAVIES (*Pharm. J. Trans.* [3] **11**, 451; *J. B.* **1880**, 280); W. MÜLLER-ERZBACH (*Ann.* **218**, 113; *J. B.* **1883**, 27).

A. Geschichte. — HOMBERG entdeckte 1702 im Borax die H_3BO_3; 1808 zerlegten GAY-LUSSAC u. THÉNARD und gleich darauf H. DAVY diese Säure in O und Bor. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE stellten letzteres 1856 im kristallisierten Zustande dar. — H. MOISSAN stellte amorphes Bor zum ersten Male in reinem Zustande dar. — Über die vermeintliche Überführung von Bor in SiO_2: F. FITTICA (*Chem. Ztg.* **25**, 919 u. 978; *C.-B.* **1901** II, 1142 u. 1296); s. dagegen C. COUNCLER (*Chem. Ztg.* **25**, 977 u. 1029; *C.-B.* **1901** II, 1296; **1902** I, 12).

B. Vorkommen. — Neben Br, J und Se unter sämtlichen Metalloiden das in geringster Menge vorkommende Element; findet sich nur in Form von H_3BO_3 oder Boraten (s. diese).

C. Darstellung der verschiedenen Modifikationen. — Bor existiert im amorphen und wahrscheinlich auch im kristallisierten Zustande; letzteres ist bisher noch nicht sicher festgestellt.
1. *Amorphes Bor.* — a) Man mischt 10 T. gröblich gepulvertes, geschmolzenes B_2O_3 mit 6 T. Na, gibt die Masse in einen zu starkem Glühen erhitzten gußeisernen Tiegel, schüttet darüber 4 bis 5 T. schwach geglühtes NaCl, bedeckt

den Tiegel, rührt, wenn die Rk. vorüber ist, den Inhalt mit einem Eisenstabe tüchtig um, gießt ihn glühend in HCl enthaltendes W., filtriert das Bor ab, wäscht mit HCl enthaltendem, dann mit reinem W. aus und trocknet es auf porösen Steinen bei gewöhnlicher Temp., da es sich in der Wärme leicht entzündet. Die letzten Waschwässer, welche stets trübe durch das Filter gehen, geben auf Zusatz von etwas HCl bei längerem Stehen noch einen Absatz von flockigem, sehr leicht verbrennlichem Bor. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Nach diesem Verfahren erhält man keine homogene Masse und höchstens Prodd., deren Borgehalt zwischen 50 und 70% schwankt. Ein Präparat, das ungefähr dreißig Male mit sd. HCl ausgezogen und dann schnell im Vakuum über P_2O_5 getrocknet worden war, enthielt 71.97% Bor neben 13.5% H_3BO_3, etwas H, Fe, Na und 5.28% BN. Die nicht mit HCl behandelte Masse enthält Eisen- und Natriumborid, die durch HCl zersetzt werden und außerdem noch eine kleine Menge Borwasserstoff. Die Ggw. dieser Verb. läßt sich leicht nachweisen, wenn man das so dargestellte, amorphe Bor im Vakuum erhitzt. Man beobachtet dabei eine plötzliche und reichliche Entw. von H von 250° bis 275° an, dann folgt eine zweite, schwächere Entw. bei 600°, welche auf der Zers. des W. durch Bor beruht. Die Wasserstoffverbindung entsteht wahrscheinlich durch eine sekundäre Rk. zwischen W. und Natriumborid, wobei sich NaOH und Borwasserstoff bilden. Aus der Zers. dieses Borwasserstoffs geht der eigentümliche Geruch hervor, den das Bor bei den ersten Waschungen mit W. oder HCl zeigt. Das in den verschiedenen Präparaten enthaltene Bornitrid bildet sich während der Darst. aus dem N der Luft. Man kann auch ein an Natriumborid reiches Gemenge darstellen, wenn man einige Stückchen Na inmitten einer Menge von B_2O_3 erhitzt. Nach dem Behandeln mit W. erhält man ein bläulichgrün gefärbtes, sehr leichtes Pulver, welches durchs Filter geht und sich an der Luft infolge der eintretenden Oxydation stark erhitzt. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 319; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 474). — b) Beim Schmelzen von Al mit überschüssigem B_2O_3 bildet sich amorphes Bor, weshalb man bei der Darstellung des kristallinischen Bors (s. S. 390) auch etwas amorphes erhält. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — c) Durch Glühen einer Mischung von gleichen Teilen gepulvertem, glasigen B_2O_3 und K in einer Röhre von Fe, Cu, Pt oder Glas, Auskochen der Masse mit verd. HCl, Auswaschen mit W. und Trocknen bei gelinder Wärme. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Je salzfreier die Waschwässer werden, desto mehr Bor geht in fein verteiltem Zustande durch das Filter; im fast reinen W. löst es sich sogar etwas. Zusatz von Säuren oder Salzen verhindert beides; man wäscht daher mit W., welches etwas NH_4Cl enthält und entfernt dieses zuletzt durch Alkohol. BERZELIUS. — Hierbei entstehen neben Bor feste Borwasserstoffe und diese sind es, welche beim Auswaschen zum Teil mit in die Filtrate übergehen. B. REINITZER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II, (1880) 736; *Monatsh.* **1880**, 792; *J. B.* **1881**, 1176); R. LORENZ (*Ann.* **247**, 226; *Ber.* **21**, Ref. 701; *J. B.* **1888**, 84). — Mag die Metallröhre aus Cu, Fe, Au oder Pt bestehen, stets zeigt sich dieselbe nach der Rk. stark angegriffen und man findet in dem Bor beträchtliche Mengen des betreffenden Metalls. Außerdem enthält das Bor in unl. Form, selbst nach wiederholten Waschungen mit verd. HCl, noch beträchtliche Mengen Kalium und eine gewisse Menge H und H_2O. Ein so dargestelltes Prod. enthielt vor dem Auswaschen: 44.1% B, 14.4% K, 12.5% Cu, 5.8% Fe, 17.8% H_3BO_3 und 4.9% Unlösliches; nach dem Auswaschen mit verd. HCl: 40.7% B, 6.9% K, 0.6% Fe und 5.4% Unlösliches. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 319; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 473). — d) Man läßt BFl_3, welches von $SiFl_4$ und SO_2 durch Überleiten über kristallisierte H_3BO_3 und über PbO_2 befreit ist, auf erhitztes K einwirken; dieses verbrennt mit rötlicher Flamme und liefert ein Gemenge von KFl und Bor. BERZELIUS. — e) Durch Glühen von gleichen Teilen $KBFl_3$ und K, welche man beim F. des K durch Umrühren mit einem Stahldrahte gemengt hat, besser von Natriumborfluorid und Na. Das durch Kochen mit NH_4Cl enthaltendem W. ausgewaschene Bor glüht man in H, wobei es H und HFl entwickelt und die Fähigkeit verliert, sich in W. zu verteilen und zu lösen, wäscht und trocknet es im Vakuum. BERZELIUS. — Auch hierbei entstehen neben dem Bor feste Borwasserstoffe. B. REINITZER. — Das nach diesem Verfahren dargestellte Bor enthält ebenfalls metallische Borverbindungen, die durch Behandlung mit HCl nur zum Teil zersetzt werden. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 319; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 474). — f) Man mischt entwässerten Borax mit rotem P, erhitzt eine Zeitlang bis zum F. des Borax und wäscht mit W. aus. Ein

Teil des Bors löst sich dabei im Wasser. DRAGENDORFF (*C.-B.* **1861**, 865; *J. B.* **1861**, 111). — g) Man zersetzt das Hydrat des BCl_3 durch H bei Rotglut. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **31**, (1826) 376). — h) Durch Glühen von $KBFl_3$ oder Natriumborfluorid mit Magnesium. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 68); GEUTHER (*Jenaische Z.* **2**, 209; *J. B.* **1865**, 125). — Auch die billiger und leichter zugänglichen Sauerstoffverbinbindungen des Bors lassen sich durch Mg leicht reduzieren, doch empfiehlt es sich nicht, von B_2O_3 auszugehen, sondern es ist zweckmäßiger, geschmolzenen Borax zu verwenden. Erhitzt man diesen mit Magnesiumpulver im Reagenzrohr über der Bunsenflamme, so tritt eine Glüherscheinung auf; das Reaktionsprodukt stellt eine halbgeschmolzene, bräunlichgefärbte Masse dar, welche zum Teil am Reagenzrohr fest haftet. Es ist daher zweckmäßiger, wenn es sich um die Darst. größerer Mengen von Bor handelt, die Rk. in einem hessischen Tiegel auszuführen. Man bringt in einen solchen ein Gemisch von 1 T. Magnesiumpulver und 2 T. geschmolzenen und fein pulverisiertem Borax und über diese zum Abschluß der Luft eine Schicht von Borax allein; der Tiegel wird dann mit Lehm verschlossen und in einem Kohleofen kurze Zeit erhitzt. Es genügt, den Ofen einmal mit Kohlen zu füllen und dieselben herabbrennen zu lassen. Das Reaktionsprodukt, welches sich leicht zerreiben läßt, wird zur Entfernung des überschüssigen Borax mit h. W. ausgelaugt und dann zur Befreiung von MgO einige Zeit mit konz. HCl gekocht. Man filtriert es darauf, wäscht mit W. bis zur neutralen Rk. und trocknet es dann auf dem Wasserbade. Das so erhaltene graubraune Pulver besteht zum größten Teile aus Bor, welches jedoch durch Bornitrid, sowie durch Verbb. des Mg verunreinigt ist. Der zur Rk. verwandte Borax muß sehr sorgfältig entwässert sein und nach dem Pulverisieren sofort über H_2SO_4 gestellt werden, da er sonst mit Begierde W. anzieht. GATTERMANN; HENRY C. C. MAISCH (*Dissertation, Heidelberg* 1889; *C.-B.* **1889** II, 905). — Wendet man nach: $Na_2B_4O_7 + 7Mg = 2Na + 4B + 7MgO$ auf 202 T. (1 Mol.) geschmolzenen oder besser nur gebrannten, aber unter wiederholtem Zerreiben sorgfältigst entwässerten Borax 168 T. (7 At.) Mg an, so kann beim Erhitzen des feingepulverten, innigen Gemenges in einem Reagenzglase außer Dunkelfärbung keine auffallende Erscheinung wahrgenommen werden, nur tritt, falls ein Durchschmelzen des Gases stattfindet, deutlich die B. einer Natriumflamme auf. Erhitzt man aber eine größere Menge der Mischung in einem Verbrennungsrohr unter gleichzeitigem Überleiten von H schnell und kräftig, so tritt eine plötzliche Glüherscheinung und unter Zischen die B. von metallischem Na auf, welches sich hinter der erhitzten Stelle in Gestalt eines glänzenden Spiegels ansetzt. Bequemer ist es, die Erhitzung des Gemenges in einem mäßig großen bedeckten Porzellantiegel derart vorzunehmen, daß man sich dabei eines kräftig wirkenden Gasbrenners, z. B. eines MASTE'schen Rundbrenners, bedient und erst längere Zeit gelinde erwärmt, dann aber volle Brennerflamme gibt. Nach kurzer Zeit tritt unter B. einer blendenden Natriumflamme helles Erglühen auf. Bei Anwendung von gepulvertem Boraxglas ist diese intensive, von Abdestillieren von Na begleitete Einw. nur schwierig zu errreichen, wie sich dieses seiner dichten Beschaffenheit halber überhaupt weit weniger geeignet zeigt als der gebrannte Borax. Die erhaltene braunschwarz gefärbte, ganz locker gesinterte, leicht zerreibliche und im warmen Zustande pyrophorische Masse entwickelt mit k. W. spärlich, mit sd. W. lebhaft, mit HCl stürmisch H, und zwar zeigt der entweichende H einen faden, anekelnden Geruch. Vollkommene Lsg. tritt jedoch auch bei Anwendung von stärkster HCl nicht ein. Das durch Auskochen mit W. gereinigte Prod. ist aber kein Bor, es enthält vielmehr Mg, B und O und die Rk. verläuft (wenigstens ungefähr) nach: $3Na_2B_4O_7 + 21Mg = 4Na + 2NaBO_2 + 17MgO + 2Mg_2B_5$. Gleichzeitig entsteht auch ein wasserstoffhaltiges Prod. B_8H (s. S. 400), aber amorphes Bor wird auf diese Weise nicht erhalten. CL. WINKLER (*Ber.* **23**, 772; *C.-B.* **1890** I, 791). — Ganz anders verläuft die Rk., wenn man viel weniger Mg anwendet, als die Theorrie verlangt; dann bilden sich der Hauptsache nach Bor, daneben kristallisiertes Magnesiumborat, welches in W. unl. ist, sich aber in HCl löst, ferner zwei Verbb. des Mg mit Bor, von denen die eine von W. zersetzt wird, während die andere von W., HNO_3 und HCl nicht

angegriffen wird. Reines, im Platintiegel durch öfteres Schmelzen sorgfältig vom W. befreites B_2O_3 wird mit reinstem, besonders von SiO_2 und Fe freiem Mg im Verhältnis $3B_2O_3$ auf 1 Mg, was ungefähr einem Drittel der berechneten Menge an Mg entspricht, sehr fein pulverisiert und in einem bedeckten hessischen Tiegel in den vorher auf Rotglut erhitzten PERROT'schen Ofen gebracht. Nach ungefähr 4 bis 5 Minuten geht die Rk. vor sich und dabei entwickelt sich eine solche Hitze, daß der Tiegel weißglühend wird. Der nach dem Erkalten sich meist leicht loslösende Kuchen zeigt eine äußere, wenig tiefe, schwarze Schicht, während der innere, mehr oder weniger blasige Teil eine braune Farbe besitzt. Die ganze Masse ist durchsetzt von den weißen Kristallen des Borates. Man entfernt sorgfältig die schwarze Schicht und behandelt die pulverisierte braune Masse mit viel sd. W. und reiner HCl. Schließlich wird fünf- oder sechsmal mit konz. HCl ausgekocht. Der Rückstand wird mit dest. W. gewaschen, mit einer 10%igen alkohol. Lsg. von KOH gekocht, wieder gewaschen und mit zur Hälfte verd. HFl im Platingefäß mit Platinrückflußkühler gekocht. Das nochmals sorgfältig gewaschene und im Vakuum über P_2O_5 getrocknete Prod. ist braungefärbt, enthält kein W., keinen H und keine H_3BO_3 und besteht aus 93.97 bis 95.00% Bor, 2.28 bis 4.05 Mg und 1.18 bis 1.60% Unlöslichem. Um den geringen Gehalt an Magnesiumborid zu entfernen, wird das Pulver mit B_2O_3 gemischt nochmals in derselben Weise behandelt; dann ist es etwas heller gefärbt und besteht aus 98.30% Bor, 0.37% Mg und 1.18% Unlöslichem. Der schwarze unlösliche Rückstand besteht hauptsächlich aus Bornitrid. Der aus den Verbrennungsgasen herrührende N läßt sich in der Weise unschädlich machen, daß man den Tiegel, in welchem die Rk. vor sich geht, in einem anderen Tiegel vollständig mit einer Mischung von TiO_2 und C umgibt. Das unter dieser Vorsichtsmaßregel erhaltene Pulver zeigt einen Gehalt von 99.2 bis 99.6% Bor. Der aus den Verbrennungsgasen bei letzterer Vorsichtsmaßregel aus dem umgebenden Kohlepulver herrührende C zeigt sich als Borcarbid in der äußeren, schwarzen Schicht des Reaktionskuchens, welche deshalb sorgfältig entfernt werden muß. Diese Verunreinigung durch die Verbrennungsgase läßt sich ganz umgehen, wenn man die Reduktion der im Porzellanschiffchen enthaltenen Mischung in einer Porzellanröhre innerhalb einer stickstofffreien Atmosphäre von H ausführt. Das so erhaltene Bor ist allerdings von großer Reinheit, doch sind die Ausbeuten naturgemäß sehr gering. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, (1892) 392; *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 296). — i) Man schmilzt in einem Tiegel aus Retortenkohle Borax und taucht als Anode einen Platinstab, als Kathode einen Stift von Gaskohle ein; bei der Elektrolyse entwickelt sich an der Anode O, während an der Kathode primär Na abgeschieden wird, das sofort sekundär Bor reduziert. Wegen der Zähflüssigkeit der Schlacke bleibt das Bor in der Umgebung der Kathode. Um es zu sammeln und zugleich auch einer völligen Umhüllung des Poles durch das nicht leitende Bor vorzubeugen, hebt man den Kohlestift von Zeit zu Zeit heraus, läßt ihn erkalten und schlägt vorsichtig die anhaftende borhaltige Schlacke ab, die man mit HCl und W. auslaugt. Das hinterbleibende Bor ist mit geringen Mengen Kohle verunreinigt und erscheint u. Mk. amorph. Nur ganz vereinzelt sind kleine Kristalle zu sehen, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. W. HAMPE (*Chem. Ztg.* **12**, 841; *C.-B.* **1888**, 1022; *J. B.* **1888**, 537). Vgl. auch G. GORE (*Chem. N.* **50**, 113; *J. B.* **1884**, 268). — Bei der Elektrolyse von geschmolzenem, durch Zusatz von 20% $Na_4B_2O_7$ leitend gemachtem B_2O_3 mit einem Strome von 35 Amp. entwickelt sich an der Anode O und es bilden sich Wolken von amorphem Bor, welches aber unter den obwaltenden Umständen zum größten Teile unter starker Lichterscheinung wieder verbrennt. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 392; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 553). — k) Ein Gemenge von 3.5 g B_2O_3 und 11 g $CaFl_2$ wird mit konz. H_2SO_4 gelinde erwärmt und das entweichende BFl_3 durch eine Röhre mit mehreren Kugeln, in deren Vertiefungen sich Stückchen von metallischem K befinden und die abwechselnd erwärmt werden, geleitet. Das bei der Umsetzung entstehende KFl wird durch Auswaschen mit W. nach Beendigung der Rk. entfernt. Diese Methode ist als Vorlesungsversuch zu empfehlen. S. G. RAWSON (*Chem. N.* **58**, (1888) 283; *C.-B.* **1889** I, 126; *J. B.* **1888**, 537). — l) Durch Liegen an der Luft oberflächlich oxydiertes Natriumamalgam bedeckt sich beim eintägigen Erhitzen mit BCl_3 im geschlossenen Rohre auf 150° mit Bor. Ebenso wird beim

Abdestillieren von BCl_3 über Na bei 150° etwas freies Bor abgeschieden. G. GUSTAVSON (*Z. Chem.* **1870**, 521; *C.-B.* **1870**, 822; *J. B.* **1870**, 286). — m) Zur technischen Darst. schmilzt man ein Gemenge von B_2O_3 und Natriummagnesiumchlorid mit metallischem Na zusammen, laugt die Schmelze mit HCl aus und trocknet den Rückstand. H. N. WARREN (*Chem. N.* **74**, (1896) 64; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 204; *C.-B.* **1896** II, 603).

DÖBEREINERS Methode (*Schw.* **16**, (1816) 116), durch zweistündiges Glühen von 109.5 T. geglühtem Borax mit 11.4 T. Kienruß bei Weißglut in einem Flintenlauf, wobei sich viel CO entwickelt, und Ausziehen der geschmolzenen Masse mit kochendem W. und zuletzt mit HCl kohlehaltiges Bor darzustellen, gelang weder PLEISCHL noch GMELIN.

Übersicht über die Darst. von Bor und dessen Verbb.: F. TIEMANN (HOFMANN, *Entw. d. chem. Industrie,* I, 322; *Monit. scient.* [3] **6**, 1222; *J. B.* **1876**, 1089).

Im MERCK'schen käuflichen, amorphen Bor fand N. A. ORLOW (*Chem. Ztg.* **25**, (1901) 465) glasähnliche Körnchen von B_2O_3, einen geringen Gehalt an Fe und 9.81 und 8.32% W., im Mittel 9.07%, was 20.83% H_3BO_3 entsprechen würde.

2. *Kristallinisches Bor. Diamantförmiges Bor.* — a) Man drückt in einen hessischen Tiegel amorphes Bor fest ein, bohrt in dasselbe ein Loch, legt eine Stange Aluminium hinein, stellt den Tiegel, mit einem Deckel verschlossen, in einen größeren unter Ausfüllung des Zwischenraums mit geglühtem Kohlenpulver, bedeckt und verklebt den äußeren Tiegel, glüht ihn $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei Nickelschmelzhitze, löst nach dem Erkalten das Al, an dessen Oberfläche sich schon schöne Kristalle von Bor zeigen, in NaOH und behandelt die Kristalle, die sich am Boden ausscheiden, während Kristalle von Aluminiumborid in der Fl. suspendiert bleiben, mit HCl. Man erhält so die schönsten Kristalle. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE; L. GATTERMANN; HENRY C. C. MAISCH. — Bei dieser Darstellungsmethode bildet sich immer Bornitrid als Nebenprodukt. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — b) Man schmilzt 8 T. Al mit 10 T. geschmolzenem B_2O_3 in einem Tiegel aus Gaskohle, der, mit Kohlengestübe oder mit einem Gemisch von Rutil- und Kohlenpulver umgeben, in einen Graphittiegel gestellt ist, fünf Stunden lang bei Nickelschmelzhitze. Es bildet sich eine glasige Schicht von B_2O_3 und Al_2O_3 und eine blasige, eisengraue, metallische von Al, welches von Borkristallen durchdrungen und äußerlich damit besetzt ist. Man entfernt aus letzterer durch sd., mittelstarke NaOH das Al, durch kochende HCl das Fe, durch eine Mischung von HFl und HNO_3 Spuren von Si und sucht aus dem übrigbleibenden Bor die beigemengten Plättchen von Al_2O_3 aus. Wenn letzteres wegen Verwachsung desselben mit Borkristallen nicht vollständig gelingt, so schmilzt man das Gemisch mit glasiger Phosphorsäure bei Rotglut unterhalb der Temp., bei der das diamantförmige Bor durch dieselbe angegriffen wird, was sich durch Entstehung einer durch P gefärbten Wasserstoffflamme zu erkennen geben würde, gießt die geschmolzene Masse aus, entfernt daraus durch angesäuertes W. die H_3PO_4 und einen Teil des gebildeten $AlPO_4$ und zieht den Rest des letzteren durch Schmelzen mit KOH oder NaOH bei sehr dunkler Rotglut und Waschen mit W. aus, worauf man durch anhaltende Behandlung mit HCl die Borkristalle rein erhält. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — c) Man erhitzt Al wiederholt mit einem großen Überschuß von B_2O_3 zwei bis drei Stunden lang in einem verschlossenen Tiegel aus Gaskohle so stark, daß die Gesamtmenge des B_2O_3 sich schnell verflüchtigt und zieht aus dem Rückstand das Al mit NaOH, das Fe mit HCl aus; das darin enthaltene, den Kristallen anhängende korundartige Al_2O_3 läßt sich nicht entfernen. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — d) Man mischt 250 g sauerstoff-, bzw. sauerstoff- und wasserstoffhaltige Borverbindungen mit 200 g

gesiebten Aluminiumspänen, 200 g Aluminiumpulver und 500 g S, worauf das Gemisch zur Entzündung gebracht wird, indem man einige ccm einer Mischung von Aluminiumpulver und S darauf schüttet (zu empfehlen 9 : 16) und dieses Häufchen mit einem glühenden Körper, z. B. mit einem Eisenstabe berührt. Natürlich ist auch die Anwendung einer Zündpille von anderer Zus. nicht ausgeschlossen, vorausgesetzt, daß die hierdurch bewirkte Temperaturerhöhung zur Entzündung ausreicht. Die Mischung fängt an zu brennen und schmilzt unter Weißglut zu einer dünnflüssigen, kochenden Masse zusammen, welche aus Al_2S_3 besteht, und in welcher sich nach dem Erkalten Kristalle von Bor eingebettet finden. Durch Behandlung mit W., wobei H_2S entweicht und $Al(OH)_3$ gebildet wird, werden die Kristalle gewonnen. K. A. Kühne (*D. R.-P* 147871 (1902); *C.-B.* **1904** I, 64; *D. R.-P.* 179403 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1474). — Vgl. Bd. II, 2.

D. Physikalische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen. 1. *Amorphes Bor.* — Dunkelgrünlich-braunes, undurchsichtiges, geruch- und geschmackloses Pulver. Gay-Lussac u. Thénard. — Nach g) hellbraungefärbtes Pulver. Moissan. — Nach h) graubraungefärbtes Pulver. Moissan. — Sinkt, wenn es bei Luftabschluß auf Weißglut erhitzt worden ist, in konz. H_2SO_4 schnell zu Boden. Gay-Lussac u. Thénard. — D. 2.45. Moissan (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689); A. Wigand (*Wied. Ann.* [4] **22**, (1906) 64; *C.-B.* **1907** I, 1007). — Reziproker Wert der D.: $^1/D$. 37.3. E. Donath u. J. Mayrhofer (*Ber.* **16**, 1588; *J. B.* **1883**, 26). — Ritzt Glas nicht. Gay-Lussac u. Thénard. — H: 9.5. Rydberg (*Z. physik. Chem.* **33**, (1900) 353).

Spez. Wärme: 0.254, H. Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/1865) 1 u. 289; *J. B.* **1864**, 49); 0.2518, W. G. Mixter u. E. S. Dana (*Ann.* **169**, 388; *J. B.* **1873**, 58); zwischen 0° und 100°: 0.3066. H. Moissan u. Henri Gautier (*Compt. rend.* **116**, 924; *C.-B.* **1893** I, 1061); A. Wigand. — Bei 100°: 0.3066, bei 192.3°: 0.3407, bei 234.3°: 0.3573. H. Moissan u. Henri Gautier (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 568; *C.-B.* **1896** I, 1049). — *Atomwärme:* Zwischen 2 und 3, H. Kopp (*Ann.* **126**, 362; *J. B.* **1863**, 43); 2.77, H. Kopp (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/1865) 1 u. 289; *J. B.* **1864**, 49); aus der spez. Wärme bei 100° berechnet 3.3, bei 400° extrapoliert 6.4. H. Moissan u. Henri Gautier (*Ann. Chim. Phys.* [7] **7**, 568; *C.-B.* **1896** I, 1049). S. auch G. Schmidt (*Ber. Wien. Akad.* **52** II, 407; *J. B.* **1865**, 24). — *Verbindungswärme:* Mit O für 1 g: 14420 cal., für 1 Äq.: 158600 cal., mit Cl für 1 g: 9455 cal., für 1 Äq.: 10400 cal. L. Troost u. P. Hautefeuille (*Compt. rend.* **70**, 185; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 213; *Instit.* **1870**, 33; *Z. Chem.* **1870**, 184; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **49**, 386; *Ber.* **3**, 141; *J. B.* **1870**, 132). — $B + {}^1/_2O_3 = {}^1/_2B_2O_3$ (fest) .... + 156300 cal.; $B + Br_3 = BBr_3$ (fl.) .... + 73100 cal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 110).

Leitet die Elektrizität nicht. Gay-Lussac u. Thénard. — Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering, nämlich 0.125×10^{-6}. H. Moissan (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689). — Diamagnetisch. Zantedeschi (*Giornale Fisico-Chimico italiano del* **1852**; *J. B.* **1852**, 229).

Refraktionsäquivalent: 4.0; spez. Brechungsvermögen: 0.364. I. H. Gladstone (*Proc. Roy. Soc.* **18**, (1870) 49; *J. B.* **1869**, 173). S. auch A. Schrauf (*Pogg.* **126**, (1865) 177; **127**, (1866) 175 u. 344; *J. B.* **1865**, 167).

Es schmilzt leicht zwischen den Polen einer Batterie von 600 Bunsen'schen Elementen; es ist leichter schmelzbar und flüchtiger als Silicium. Despretz (*Compt. rend.* **29**, 545; *J. B.* **1849**, 36). Gay-Lussac u. Thénard konnten es in der heftigsten Weißglut weder schmelzen noch verdampfen. — Scheint bei Nickelschmelzhitze ein wenig flüchtig zu sein und bei sehr hohen Tempp. seine Farbe zu ändern; es färbt dabei B_2O_3 oder Borax schwarz oder dunkelbraun, wie Rauchtopas und wird selbst oft schokoladebraun, was indessen von fremden Substanzen, namentlich von Bornitrid, herrühren könnte. Wöhler u. Sainte-Claire Deville. — Amorphes Bor ist bei der Temp. des elektrischen Bogens unschmelzbar. H. Moissan (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689). — Im elektrischen Ofen kann man die Verflüchtigung von Bor nicht durchführen,

weil unter diesen Umständen Borcarbid entsteht. Bringt man in den elektrischen Flammenbogen reines, amorphes, mittels Mg hergestelltes Bor und projiziert man den Versuch, so sieht man, wie das Bor rot wird, sich mit einem grünen Schein umgibt und dann verschwindet, ohne Erscheinungen des Schmelzens zu zeigen. Nach Beendigung des Versuches finden sich an dem Ende der Elektrode kleine, schwarze, geschmolzen aussehende Massen, hier und da kristallähnlich, welche aus einem Borcarbid von bestimmter Zus. bestehen; das Bor geht also von dem festen in den gasförmigen Zustand über, ohne erst fl. zu werden. Bei diesem Versuche ist es von größter Wichtigkeit, daß man mit möglichst reinen Kohleelektroden arbeitet; man darf auch nicht außer acht lassen, daß bei einer großen Menge von Bor zu gleicher Zeit mit der Verb. von Bor mit C auch B_2O_3 entstehen kann, welches schnell schmilzt und siedet, aber dann leicht durch kochendes W. entfernt werden kann. H. Moissan (*Compt. rend.* **117**, 423; *Ber.* **26**, Ref. 764; *C.-B.* **1893** II, 908; *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 296; *C.-B.* **1895** II, 857; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 133; *C.-B.* **1896** II, 702; Der elektrische Ofen, (1900) 42).

2. *Kristallinisches Bor.* — Ist bisher nicht völlig rein, sondern immer mit etwas C oder C und Al verunreinigt erhalten worden. — Der C muß in diamantartigem Zustande darin enthalten sein, da die Kristalle um so durchsichtiger zu sein scheinen, je mehr sie davon enthalten. Wöhler u. Sainte-Claire Deville. — Bei der Behandlung diamantartigen Bors mit Cl bei Weißglut beobachtete Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 4), daß sich ein Teil von Graphitkristallen in einiger Entfernung vom Einwirkungsorte abgesetzt hatte; er schreibt dies indessen einer vorübergehenden B. einer Doppelverbindung von Cl mit C und Bor zu.

Es wurde in drei Varietäten erhalten: α) Metallglänzende Blätter von Diamantglanz, schwarz und undurchsichtig, in dünnen Teilen durchscheinend, mit deutlichem Blätterdurchgang, sehr leicht spaltbar und daher ziemlich zerbrechlich. Zus.: 2.4% C und 97.6% Bor. Die Bildungsweise ist nicht ganz festgestellt; bildet sich immer, wenn Al und B_2O_3 bei nicht zu hohen Tempp. nur kurze Zeit miteinander in Berührung waren. Wöhler u. Sainte-Claire Deville. — Es entsteht besonders bei Abwesenheit von C schon bei Eisenschmelzhitze und bei zwei- bis dreistündigem Schmelzen und ist kohlenstofffreies AlB_{12} (s. Band II, 2). W. Hampe (*Ann.* **183**, 75; *J. B.* **1876**, 211). — β) Farblos durchsichtige Kristalle, zu langen, sägenartig gezackten Prismen aneinandergereiht, oder kleine achtseitige Prismen, an den Enden durch Oktaeder begrenzt. Im höchsten Grade diamantglänzend. Zus.: durchschnittlich 4.2% C, 6.7% Al und 89.1% Bor. Darst. nach 2, b). Wöhler u. Sainte-Claire Deville. — Das so erhaltene Prod. ist $Al_3B_{48}C_2$ (s. Bd. II, 2), aber kein kristallisiertes Bor. W. Hampe. — Unter den Reduktionsprodukten des B_2O_3 durch Al finden sich AlB_2, AlB_{12}, gelbgefärbte, diamantglänzende, C und Al enthaltende Kristalle, ein Borcarbid BC_6 oder vielleicht mehrere kohlenstoffhaltige Prodd., welche durch die Einw. von C auf die vorhergehenden Verbb. bei sehr hoher Temp. entstanden sind. A. Joly (*Compt. rend.* **97**, 456; *J. B.* **1883**, 339). — γ) Nach 2, c) erhält man eine blasige, rote bis hellschokoladefarbige, mit stark glänzenden Borkristallen überzogene, aus kleinen Kristallen zusammengesetzte Masse, die Al_2O_3 eingeschlossen enthält. Wöhler u. Sainte-Claire Deville. — Die schönsten und größten, von Verunreinigungen freien, meist dunkelbraun gefärbten, durchscheinenden Kristalle, aber auch von lichter Hyazinthfarbe, liefert die Methode 2, a) [welcher Varietät sie angehören, ist nicht angegeben]. Wöhler u. Sainte-Claire Deville.

Die großen Kristalle sind oft durch Verwachsung kleinerer entstanden. Wöhler u. Sainte-Claire Deville. — Prächtige, sechsseitige Tafeln. L. Gattermann. Die an, früher irrtümlich für Bor gehaltenen Kristallen vorgenommenen Messungen beziehen sich auf die obengenannten Boride und finden sich in Bd. II, 2 angegeben. Vgl. a. Groth (*Chem. Krist.* I, (1906) 11, 50).

Das frühere sogenannte *graphitartige Bor*, durch Zusammenschmelzen von Natriumborfluorid und Al, sowie nebenher bei der Darst. von diamantförmigem Bor erhalten, ist AlB_2 (s. Bd. II, 2) und somit nichtkristallisiertes Bor. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann.* **141**, 268; *Compt. rend.* **64**, 19; *J. B.* **1867**, 136).

D. der großen Kristalle 2.68. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — D. 2.49. A. WIGAND. — Varietät α) ist sehr hart, ritzt Corund sehr leicht und selbst harten Diamant; greift letzteren beim Schleifen an und ist nur sehr wenig weicher, als dieser. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Varietät β) ist etwas weniger hart als α). WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Varietät γ) ist außerordentlich hart und schwer zerdrückbar; dem Diamantboort sehr ähnlich und so hart wie diese; härteste Borvarietät. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Spez. Wärme: 0.250, REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **63**, (1861) 5; *Ann.* **121**, (1862) 237; *Z. Chem.* **1862**, 178; *J. B.* **1861**, 29); 0.230. H. KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/1865) 1 u. 289; *J. B.* **1864**, 49).

Bei	—39.6°	26.6°	76.7°	125.8°	177.2°	233.2°
C	0.1915	0.2382	0.2737	0.3069	0.3378	0.3663

H. F. WEBER (*Programm zur 56. Jahresfeier der land- und forstwirtschaftlichen Akademie Hohenheim* **1874**, 1; *J. B.* **1874**, 64; *Pogg.* **154**, (1874) 367 u. 553; *J. B.* **1875**, 52). — Die Zahlen sind ungültig, da reines, kristallisiertes Bor nicht existiert. W. HAMPE. — 0.165 bei 21°. A. WIGAND. — *Atomwärme*: 2.73, REGNAULT, 2.51. H. KOPP.

Die großen Kristalle zeigen Doppelbrechung des Lichtes. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

Zeigt bei Iridiumschmelzhitze keine Änderung seines Zustandes. Verbrennt erst bei derselben Temp. wie Diamant, jedoch nur oberflächlich, indem es sich mit einer Schicht von B_2O_3 überzieht. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

E. Chemisches Verhalten der verschiedenen Modifikationen. 1. *Amorphes Bor.* a) *Allgemeines.* — Das stark geglühte amorphe Bor wird durch sämtliche Reagentien viel schwerer angegriffen, als nicht geglühtes. BERZELIUS; WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Das amorphe Bor vereinigt sich leichter mit Metalloiden als mit Metallen; es zeigt große Affinität zum O, S, Fl und Cl. Sein Reduktionsvermögen ist energischer als das des C und des Si, denn es zersetzt die Oxyde derselben bei Rotglut. In der Gesamtheit seines chemischen Verhaltens steht das Bor in naher Beziehung zum Kohlenstoff. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 296).

b) *Gegen Elemente.* — Betr. des Verhaltens gegen H, N, S, Se, Fl, Cl, Br, J, P und C siehe die betr. Abschnitte über die Verbb. des Bors mit den genannten Elementen. (Über Metallboride vgl. unter J).)

Oxydiert sich an der Luft nicht bei gewöhnlicher Temp., sondern erst bei ungefähr 300°. An der Luft verbrennt es alsdann mit rötlichem Lichtschein, immer unter lebhaftem Funkensprühen (und, nach BERZELIUS, mit grüner Flamme). Dabei sublimiert B_2O_3 und es hinterbleibt ein schwarzer, mit verglastem B_2O_3 überzogener Rückstand, der durch wiederholtes Abwaschen und Entzünden ebenfalls in B_2O_3, bzw. H_3BO_3 verwandelt wird. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Amorphes Bor oxydiert sich z. T. beim Erhitzen auf 100° an der Luft. Zusammengepreßtes, im Wasserstoffstrome auf 200° erhitztes und wieder abgekühltes Bor sieht unverändert aus, entzündet sich aber an der Luft und bildet dabei B_2O_3 und viel H_2O. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **63**, (1861) 5; *Phil. Mag.* [4] **23**, (1862) 103; *Ann.* **121**, (1862) 237; *Z. Chem.* **1862**, 178; *J. B.* **1861**, 29). — Das leichte, flockige Bor,

welches dem nach 1, a) bereiteten beigemengt ist und welches schon bei gelindem Erwärmen im Wasserstoffstrome erglüht, verbrennt bei der geringsten Temperaturerhöhung an der Luft. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Den beim oberflächlichen Verbrennen des amorphen Bors zurückbleibenden, schwerer verbrennlichen, schwarzen Körper hielt H. DAVY für ein Suboxyd; nach BERZELIUS ist er durch höhere Temp. nur mechanisch verändertes Bor (dem wohl, beim Glühen an der Luft, Bornitrid beigemengt ist. KRAUT). — Die Eigenschaft gewisser Präparate von amorphem Bor, sich zu entzünden, beruht auf einem Gehalte an Natriumborid. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 319; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 474). — An der Luft oder in O entzündet sich amorphes Bor bei 700° mit intensiv leuchtender, grüngefärbter, wenig chemisch wirksame Strahlen zeigender Flamme. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689). Durch die Trockenheit des O wird amorphes Bor in seiner Verbrennung beeinflußt. H. BRERETON BAKER u. H. B. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* **45**, (1889) 1; *J. B.* 1888, 465). — Die Alkalimetalle scheinen sich mit Bor nicht zu verbinden; Mg geht schon bei Rotglut eine Verb. ein; mit Si entsteht selbst beim starken Erhitzen keine Verb. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892**, 689). — Ein inniges Gemisch von Bor und Si verhält sich bei Ggw. von Al_2O_3 unter Umständen wie Kohlenstoff. DUBOIS u. GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, 217; *C.-B.* **1899** II, 470). — Al bildet mit Bor erst bei sehr hoher Temp. eine Verb. — As und Sb zeigen bei 750° noch keine Einw. — Te verbindet sich mit dem amorphen Bor garnicht. — Fe bildet erst bei sehr hoher Temp., Ag und Pt bei nicht sehr hoher Temp. Verbb. mit Bor. H. MOISSAN. — Wird reines, amorphes Bor mit reduziertem Fe in H geschmolzen, so entsteht eine 10 % Bor enthaltende Schmelze. Fügt man das Prod. zu besonders weichem, vorher geschmolzenem Stahl, so entsteht ein Barren, welcher 0.58 % Bor, 0.17 % C, 0.3 % Mn und Spuren von SiP und Si enthält. Das Bor verleiht in diesem Material dem Fe die Fähigkeit, eine eigentümliche Härtung anzunehmen, welche eine Vermehrung der Belastung ohne merkliche Erhöhung der Härte erlaubt. Bor wirkt also nicht ebenso wie Kohlenstoff. H. MOISSAN u. G. CHARPY (*Compt. rend.* **120**, 130; *C.-B.* **1895** I, 564; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 953; *C.-B.* **1895** II, 1068).

c) *Gegen Wasser.* — Das frisch bereitete, nicht geglühte, amorphe Bor löst sich in reinem W. mit grünlichgelber Farbe. Säuren und Salze scheiden es aus der Lsg. ab. Wird die Fl. in einer Glasschale abgedampft, so hinterbleibt ein am Rande grünlichgelbgefärbter Überzug, welcher sich leicht ablöst und nur noch z. T. in W. l. ist. BERZELIUS. — Das bei der Darst. 1, f) erhaltene l. Bor betrachtet DRAGENDORFF als eine Verb. von Bor mit den Elementen des W. — Das Bor zersetzt bei Siedehitze das W. nicht. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Bei heller Rotglut verbrennt es im Wasserdampf unter Entbindung von H zu B_2O_3, welches sich z. T. mit dem Wasserdampfe verflüchtigt und in ziemlicher Entfernung zu H_3BO_3 verdichtet, zum Teil als geschmolzener Überzug das Bor gegen weitere Einw. schützt. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Wasserdampf wird bei Rotglut durch Bor zersetzt. H. MOISSAN.

d) *Gegen Säuren und deren Anhydride.* — Säuren wirken sehr energisch auf amorphes Bor. H. MOISSAN. — Zersetzt schwach erwärmte HNO_3 unter B. von H_3BO_3, NO und Stickstoff. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Mit konz. HNO_3 tritt Rk. unter Feuererscheinung ein. H. MOISSAN. — Beim Erhitzen von amorphem Bor in H_2S bildet sich B_2S_3. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — SO_2 wird schon unterhalb der Rotglut zu S reduziert. H. MOISSAN. — Zersetzt konz. H_2SO_4 leicht beim Erhitzen. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Löst sich in h. konz. H_2SO_4 unter schwachem Aufbrausen zu einer schwarzen Fl. auf, welche mit KOH einen schwarzen Nd. gibt. H. DAVY. H_2SO_4 wird

bei 250° unter B. von SO_2 zersetzt. H. Moissan. — Gasförmiger HFl wirkt erst bei Rotglut. H. Moissan. — Chlorwasserstoffgas wird durch amorphes Bor unter Lichterscheinung und Wärmeentwicklung zersetzt (zur Beendigung der Rk. ist Temperaturerhöhung notwendig; dabei wird BCl_3, aber zugleich durch Einw. der HCl auf das Glas bei Ggw. von Bor auch $SiCl_4$ gebildet) Wöhler u. H. Sainte-Claire Deville, wirkt erst bei Rotglut. — Gasförmiger HJ wirkt bei 1300° noch nicht, bei sehr hohen Tempp. aber unter B. von BJ_3. H. Moissan. — Wirkt auf HJO_3 bei 40° unter B. von H_3BO_3 und J ein. Ditte (*Compt. rend.* **70**, (1870) 621). — Aus einer w. Lsg. von HJO_3 wird J ausgefällt. — P_2O_5 wird bei 250° unter Freiwerden von P reduziert. — SiO_2 wird bei Weißglut unter Abscheidung von Si reduziert. — As_2O_3 und As_2O_5 werden bei 800° unter Freiwerden von As reduziert. H. Moissan.

e) *Gegen Verbindungen des N und C.* — NH_3 bildet bei Glühhitze H und Bornitrid. (S. dieses.) — Erhitztes Bor verbrennt in N_2O unter B. von B_2O_3, H. Davy (*Chemical and philosophical researches chiefly concerning nitrous oxide* (*London*) **1800**), und von Bornitrid. H. Sainte-Claire Deville u. Wöhler. — Erhitztes amorphes Bor verbrennt in NO zu B_2O_3 und Bornitrid, Wöhler u. H. Sainte-Claire Deville, schon bei Rotglut. H. Moissan. — NO_2 ist ohne Einw. H. Moissan.

CO wird bei 1200° unter Abscheidung von Kohle reduziert. H. Moissan. — Reduziert CO_2 beim Erhitzen. R. Lorenz. — Beim Erhitzen von Bor in reinem und trockenem Dampfe von CS_2 auf lebhafte Rotglut bildet sich B_2S_3 und C bleibt zurück. H. Moissan (*Compt. rend.* **115**, 203; *C.-B.* **1892** II, 445). — Beim Erhitzen mit CCl_4 auf 200° bis 250° erhält man viel BCl_3 nach: $3CCl_4 + 4B = 4BCl_3 + 3C$. Mit C_2Cl_4 geht die Rk. weniger gut und mit C_6Cl_6 gar nicht. Mit $C_2H_4Br_2$ und Tribromhydrin erhält man bei 250° ebenfalls im geschlossenen Rohre viel BBr_3. C. Chabrié (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 18; *Ber.* **25**, Ref. 208; *C.-B.* **1892**, I, 375).

f) *Verhalten gegen KOH, Metalloxyde und Salze.* — KOH verwandelt sich beim Erhitzen mit amorphem Bor unter Entw. von H in Kaliumborat. Berzelius. — Beim Schmelzen mit KOH tritt lebhafte Entw. von H ein. H. Moissan. — Zersetzt in der Glühhitze viele Schwermetalloxyde; sind diese im Überschusse vorhanden, so verbindet sich der unzersetzte Teil mit dem gebildeten B_2O_3 zu Boraten. Gay-Lussac u. Thénard. — Sämtliche Metalloxyde, mit Ausnahme der Oxyde der Alkalien und Erdalkalien werden beim Erwärmen mit Bor unter heftiger Rk. reduziert. Mit PbO_2 im Mörser verrieben, explodiert Bor heftig. H. Moissan. — In der Glühhitze zersetzt das amorphe Bor Nitrite, Nitrate, Sulfite, Sulfate und Karbonate unter lebhaftem Verpuffen, so daß sich unter Entw. von N, bzw. Abscheidung von S und C, Alkaliborate bilden. Gay-Lussac u. Thénard. — KNO_2 zersetzt sich mit Bor beim Erhitzen mit starker Wärmeentwicklung und Feuererscheinung. H. Moissan. — KNO_3 wird unter Feuererscheinung zersetzt. Gay-Lussac u. Thénard. Im geschmolzenen Alkalinitrat ist amorphes Bor noch bei 400° beständig; sobald jedoch die Zers. des Nitrates beginnt, tritt heftige Rk. ein. Eine Mischung von KNO_3, Bor und S bildet ein kräftig wirkendes Schießpulver, das schon unterhalb der Rotglut explodiert. Geschmolzene Sulfate werden unter heftiger Feuererscheinung zu Sulfiden reduziert. — Auf geschmolzenes $KClO_3$ geworfen, verbrennt Bor unter intensiver Lichterscheinung. — Na_2CO_3 wird bei Rotglut unter heftiger Rk. zersetzt. H. Moissan.

g) *Gegen Salzlösungen.* — Eine Lsg. von $KMnO_4$ wird schon in der Kälte entfärbt; $FeCl_3$ wird in Lsg. zu $FeCl_2$ reduziert; aus wss. $AgNO_3$ werden schöne Kristalle von Ag ausgeschieden. H. MOISSAN. — $AuCl_3$ wird in Lsg. zu $AuCl_2$, BERZELIUS, H. MOISSAN, und Lsgg. von $PtCl_4$ und $PdCl_2$ werden schon bei gewöhnlicher Temp. reduziert. H. MOISSAN.

h) *Gegen Sulfide, Fluoride, Chloride und Jodide.* — Beim Zusammenschmelzen von amorphem Bor mit PbS erhält man metallisches Pb und B_2S_3. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Erhitzt man amorphes Bor in einer Glasglocke mit BFl_3, so werden P und BFl_3, zugleich aber durch die Einw. des Glases auch etwas $SiFl_4$ gebildet. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900), 168). — Alkalifluoride werden erst in der Rotglut zersetzt; mit $ZnFl_2$ und $PbFl_2$ tritt bei Rotglut lebhafter Rk. ein. Beim Verreiben von amorphem Bor mit AgFl im Mörser findet heftige Rk. unter Feuererscheinung und Detonation statt. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 296). — $PbCl_2$ wird unter B. von BCl_3 reduziert. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — HgCl wird bei 700° unter B. von Hg-Dampf und BCl_3 reduziert, H. MOISSAN; $HgCl_2$ bildet BCl_3. WÖHLER und H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — AgCl wird unter B. von BCl_3 reduziert. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — BiJ_3 und SnJ_4 werden leicht reduziert; die übrigen Jodide sind beständig. HENRI MOISSAN.

2. *Kristallinisches Bor.* — Das kristallisierte Bor wird von Säuren nicht angegriffen, nur Königswasser übt nach längerer Zeit eine geringe Einw., namentlich auf die Modifikation β) aus. Bei starker Rotglut wird es von $KHSO_4$ unter Entw. von SO_2, von H_3PO_4, unter Auftreten einer durch P gefärbten Wasserstoffflamme, in B_2O_3 umgewandelt. Von KNO_3 wird es bei Rotglut nicht angegriffen. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Wirkt auf HJO_3 bei 200° unter B. von H_3BO_3 und J ein. DITTE. — Wird von sd. wss. NaOH nicht angegriffen, von NaOH und Na_2CO_3 bei Rotglut langsam gelöst. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

F. Atomgewicht, Wertigkeit, Stellung im periodischen System. a) *Atomgewicht.* — Die Bestimmung von BERZELIUS (*Pogg.* **8**, (1826) 19) aus dem Wassergehalt des Borax gibt, für O = 16 und Na = 23 berechnet, die Zahl 11.04, die Bestimmung von LAURENT (*Compt. rend.* **29**, 5; *Instit.* **1849**, 209; *J. prakt. Chem.* **47**, 412; *Pharm. C.-B.* **1849**, 564; *J. B.* **1849**, 226) nach derselben Methode 10.94 (und 10.84). FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **3**, 262; *J. B.* **1864**, 129). Bei Annahme der von STAS gegebenen Atomgewichtszahlen erhält man statt dessen 11.01 – 10.91 – 10.81. KRAUT. — SAINTE-CLAIRE DEVILLE erhielt durch Analyse von BCl_3 die Zahlen 11.05 und 10.55, von BBr_3 10.97. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1833) 181; *J. B.* **1859**, 4). — Durch Fällung des in gewogenen Mengen BBr_3 enthaltenen Br erhielt J. L. HOSKYNS-ABRAHALL (*Chem. N.* **65**, 215; *C.-B.* **1892** I, 880; *J. Chem. Soc.* **61**, 650; *C.-B.* **1892** II, 504) als Mittel aus sechs Versuchen die Zahl 10.816 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0.0055; aus dem Gesamtgewicht des in sämtlichen Versuchen angewandten BBr_3 und gewonnenen AgBr erhält man (Ag = 107.923; Br = 79.951) den Wert 10.811. — EMILY ASTON u. W. RAMSAY (*Chem. N.* **66**, (1892) 92 u. 278; *C.-B.* **1892** II, 504; **1893** I, 9; *J. Chem. Soc.* **63**, 207; *Ber.* **26**, Ref. 39 u. 393; *C.-B.* **1893** I, 511) erhielten bei der Bestimmung des Wassergehaltes des kristallisierten Borax die Zahl 10.921 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0.01. Zwei weitere Bestimmungsreihen, bei denen wasserfreies Natriumborat durch Dest. mit HCl und CH_3OH in BCl_3 und dieses in NaCl übergeführt wurde, ergeben die Werte 10.942 und 10.966, welch letztere Zahl als die wahrscheinlichste angenommen wurde. — Durch Titration von Borax mit HCl fand E. RIMBACH (*Ber.* **26**, 164; *C.-B.* **1893** I, 557) den Natriumgehalt des Salzes im Mittel zu 12.07334%, woraus sich für das At.-Gew. des Bor der Wert 10.94457 (O = 16, H = 1.0032, Na = 23.0575, Cl = 35.4529 und Ag = 107.9376) berechnet. — F. P. ARMITAGE (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 188, 21; *C.-B.* **1898** I, 657) fand bei der Entwässerung von Borax im Mittel von sechs Versuchen die Zahl 10.959 (O = 16) und bei der Titration nach der Methode von RIMBACH im Mittel von zwei Versuchen B = 10.928. — Durch Zers. von B_2S_3 mit NaOH, Oxydation mit Bromwasser, Fällung mit $BaCl_2$ und Wägung des $BaSO_4$ fand HENRI GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, 595; *C.-B.* **1899** II, 1042; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, 352; *C.-B*, **1899** II, 1093) das At.-Gew. zu 11.041 mit einem wahr-

scheinlichen Fehler von ± 0.017. — Die Analysen von BCl_3 ergaben HENRI GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, 678; *C.-B.* **1899** II, 1092; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, 360; *C.-B.* **1899** II, 1093) die Zahl 11.011 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0.008, die Bestimmungen des Br im BBr_3 den Wert 11.021 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0.006. HENRI GAUTIER empfiehlt den Mittelwert 11.016 aus allen Bestimmungen zur Annahme.

F. W. CLARKE (*Phil. Mag.* [5] **12**, 101; *Am. Chem. J.* **3**, 263; *J. B.* **1881**, 7) berechnet für Bor die Zahlen 10.941 (H = 1), bzw. 10.966 (O = 16). — G. HINRICHS (*Compt. rend.* **130**, 1712; *C.-B.* **1900** II, 238) berechnet nach seiner Methode das At.-Gew. aus den Versuchen GAUTIERS zu 11.016.

Die internationale Atomgewichtskommission schlägt für 1909 den Wert 11.0 vor.

b) *Wertigkeit.* — Das Bor ist ein dreiwertiges Element, R. LORENZ, kann aber in organischen Derivaten auch fünfwertig auftreten. E. FRANKLAND (*Compt. rend.* **127**, (1898) 798; *C.-B.* **1899** I, 23). S. auch A. MICHAELIS u. P. BECKER (*Ber.* **13**, 58; *J. B.* **1880**, 937).

c) *Stellung im periodischen Systeme.* — An der Spitze der Vd-Gruppe, sehr nahe bei P nach: N, P, As, Sb, Bi .... B, Va, Nb, Ta .... A. ÉTARD (*Compt. rend.* **91**, 627; *C.-B.* **1880**, 755; *J. B.* **1880**, 4). — Gehört zur dritten Gruppe des periodischen Systems. P. GEORGIEVIČ (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, 118; *J. B.* **1888**, 537).

G. Spektrum. — Beobachtet wurden beim Verflüchtigen von $Na_4B_2O_7$ im elektrischen Flammenbogen für Bor die drei Linien: λ 3450.3, 2497.0 und 2496.2. W. N. HARTLEY (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 301; *Chem. N.* **48**, 1; *J. B.* **1883**, 246). — Das Funkenspektrum von Bordiamanten, die, in reinem Pb gefaßt, als Elektroden verwendet wurden, zeigt nach Eliminierung der fremden Linien im ultravioletten Teile folgende 14 charakteristische Linien, die meist aus charakteristisch hervortretenden Doppellinien bestehen: λ 3957.9, 3941.7, 3829.3, 3824.5, 3246.9, 2689.0, 2686.2, 2388.5, 2267.0, 2266.4, 2088.8, 2088.4, 2066.2 und 2064.6. Dasselbe Linienspektrum erhält man auch, wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre starke Flaschenfunken zwischen mit H_3BO_3 getränkten Kohleelektroden überschlagen läßt. EDER u. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* **1893**, 13. April; *C.-B.* **1893** I, 1057). S. auch L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **73**, 620; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 229; *Z. Chem.* **1871**, 465; *J. B.* **1871**, 169) und G. KÜHNE (*Z. wissensch. Photogr., Photophys. u. Photochem.* **4**, 173; *C.-B.* **1906** IIb, 1105).

H. Verwendung. — 1. Zur Herstellung von positiven Polen in galvanischen Elementen. — Diese Verwendung beruht darauf, daß das Bor eine sehr starke katalytische Wirkung besitzt, die der des Platinschwarzes ähnlich ist, so daß man mit Hilfe dieser Pole sehr hohe Stromstärken erhält. Als Depolarisator benutzt man eine Lsg. von $FeCl_3$ und Mn_2O_3, die leicht regeneriert werden kann, oder CrO_3 oder Permangansäure. H. N. WARREN (*Chem. N.* **74**, 64; *C.-B.* **1896** II, 603). — 2. Zur Reduktion von Oxyden und Darst. von Boriden (s. diese). BINET DU JASSONNEIX (*Compt. rend.* **139**, (1904) 1209; **141**, (1905) 191; **143**, (1906) 169, 897 u. 1149; *C.-B.* **1905** I, 335; **1905** II, 744; **1906** IIa, 668; **1907** I, 394 u. 612; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 102 u. 278; [4] **1**, (1907) 250 u. 254; *C.-B.* **1906** Ia, 995; **1906** IIa. 216; **1907** I, 1773); E. WEDEKIND (*Ber.* **38**, (1905) 1228; **40**, (1907) 1259; *C.-B.* **1905** II, 1213; **1907** I, 1566); E. WEDEKIND u. K. FETZER (*Chem. Ztg.* **29**, 1031; *C.-B.* **1905** II, 1224).

J. Metallboride. — Da die Boride von Bi und Cu durch Zusammenschmelzen der Elemente im elektrischen Ofen nicht erhalten werden können, scheint es, daß Bor große Affinität zu den Gliedern der Eisengruppe, nicht aber zu denen der Kupfergruppe besitzt. S. A. TUCKER u. H. R. MOODY (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 129; *C.-B.* **1901** II, 14). — *Darstellung*: 1. Durch Zusammenschmelzen von B_2O_3 oder Bor mit den betr. Metallen. — AlB_2 bildet sich beim Zusammenschmelzen von Al mit amorphem Bor oder B_2O_3 besonders dann, wenn man nicht sehr starke und nicht anhaltende Hitze anwendet. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann.* **141**, 268; *J. prakt. Chem.* **101**, 127; *C.-B.* **1867**, 591; *J. B.* **1867**, 137). — Magnesiumborid läßt sich durch starkes Erhitzen von B_2O_3 mit Magnesiumfeile oder durch direkte Vereinigung von Bor und Mg im Wasserstoffstrome gewinnen.

F. Jones (*Chem. N.* **38**, 262; *J. B.* **1878**, 229); F. Jones u. R. Taylor (*J. Chem. Soc.* **39**, 213; *J. B.* **1881**, 200). — Die Boride von Zr, Cr, W und Mo entstehen bei der Einw. eines Stromes von 200 bis 275 Amp. und 60 bis 75 Volts auf die Mischung der Metalle mit Bor im elektrischen Ofen. S. A. Tucker u. H. R. Moody (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 129; *C.-B.* **1901** II, 14; *J. Chem. Soc.* **81**, 14; *C.-B.* **1902** I, 396). — S. auch R. S. Marsden (*J. Chem. Soc.* **37**, 672; *J. B.* **1880**, 330); Binet du Jassoneix (*Compt. rend.* **139**, (1904) 1209; *C.-B.* **1905** I, 335; *Compt. rend.* **141**, 191; *C.-B.* **1905** II, 744; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 102 u. 278; *C.-B.* **1906** Ia, 995; **1906** IIa, 216; *Compt. rend.* **143**, 169, 897, 1149; *C.-B.* **1906** IIa, 668; **1907** I, 394, 612; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, 250, 254; *C.-B.* **1907** I, 1773); E. Wedekind u. K. Fetzer (*Ber.* **38**, 1228; *C.-B.* **1905** I, 1213; *Chem. Ztg.* **29**, 1031; *C.-B.* **1905** II, 1224). — 2. Durch Erhitzen von Mn_3C mit B_2O_3 wird eine Verb. erhalten, welche aus Mn und Bor zu gleichen Äquivalenten besteht. L. Troost u. P. Hautefeuille (*Compt. rend.* **81**, 1263, *J. B.* **1875**, 212). — 3. Durch Erhitzen von B_2O_3 mit Metallen bei Ggw. von grobgepulverter Kohle im elektrischen Ofen. E. H. Cowles, A. H. Cowles u. C. F. Mabery (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, 308; *J. B.* **1885**, 2013); J. St. Hunt (*Chem. N.* **53**, 64; *J. B.* **1886**, 2018). — 4. Durch Erhitzen von Metallen im Dampfe von Borhalogeniden. — Durch Schmelzen von Al im Dampfe von BCl_3 bildet sich AlB_2. Wöhler u. H. Sainte-Claire Deville. — Bei der Einw. von BCl_3 auf durch H reduziertes Fe erhält man ein Eisenborid von grauer Farbe. H. Moissan (*Compt. rend.* **114**, 319; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 474). — 5. Durch Reduktion von Boraten. — Durch Schmelzen von Eisenborat im Volta'schen Bogen in einem Graphittiegel bei Ggw. von Zucker oder Paraffin entsteht Eisenborid. W. Tichomirow u. A. Lidow (*Ber.* **16**, 2276; *J. B.* **1883**, 220). — Borhaltiges Ag entsteht bei der Reduktion von Silberborat mit Holzkohle oder beim Erhitzen von $KBFl_4$ mit Ag und Natrium. H. N. Warren (*Chem. N.* **61**, 231; *C.-B.* **1890** I, 1051). — Eine Legierung von Bor mit Fe wird erhalten, wenn man den beim Vermischen von wss. $FeCl_2$ mit Boraxlösung entstehenden Nd. mit Kohle reduziert oder wenn man ein Gemisch von $FeCO_3$ oder Fe_2O_3 mit B_2O_3 und Holzkohle erhitzt. H. N. Warren (*Chem. N.* **68**, 200; *C.-B.* **1893** II, 996). (Vgl. auch S. 408 unter E, 2.) — Man erhitzt Calciumborat, z. B. in der Form von Pandermit, bei Ggw. von Kohle und des Metalles (z. B. Fe, Ni, Cr, Wo usw.), dessen Borid hergestellt werden soll, auf eine hohe Temp.; an Stelle des Metalls kann man auch eine Verb. desselben unter Zuschlag von Kohle anwenden. Aus Pandermit ($4CaO,5B_2O_3$), Kohle und Fe gewinnt man neben CaC_2 und CO je nach den Mengenverhältnissen FeB, Fe_2B_3 oder FeB_2. R. Ch. Baker (*D. R. P.* 126492, (1900); *C.-B.* **1901** II, 1375). — 6. Man erhitzt schwerflüssige Metallhalogenide, wie $CaCl_2$, $CaFl_2$, $BaCl_2$, $BaFl_2$, $MgCl_2$, KCl mit Bor im elektrischen Ofen. E. Jüngst u. R. Mewes (*D. R. P.* 157615 (1902); *C.-B.* **1905** I, 195). — 7. Mit Hilfe des Goldschmidt'schen Verfahrens: E. Wedekind u. K. Fetzer (*Ber.* **38**, 1228; *C.-B.* **1905** I, 1213); C. Matignon (*Compt. rend.* **141**, 190; *C.-B.* **1905** II, 743). K. A. Kühne (*D. R. P.* 179403 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1474). — Genaueres über die Darstellung und Eigenschaften der einzelnen Boride vgl. bei den betr. Metallen. — Über Borverbindungen von Metalloiden vgl. bei diesen.

K. Analytisches. — Über Untersuchung und Bestimmung: Moissan (*Compt. rend.* **116**, 1087; *C.-B.* **1893** II, 151; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 955; *C.-B.* **1895** I, 134; *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 428; *C.-B.* **1895** II, 1057).

BOR UND WASSERSTOFF.

Borwasserstoffe.

Von den Wasserstoffverbindungen des Bors scheinen folgende existenzfähig zu sein: 1. BH_3; 2. *Triboren.* $H_2B-BH-BH_2$ (gesättigt); $H_2B-B=BH$ (ungesättigt); 3.

```
  BH
 /  \
HB——BH
```

(cyclogesättigt);

```
  BH
 /  \
B ═ B
```

(cycloungesättigt). Die beständige Verb. von der Formel B_3H_3 (s. S. 400) ist wahrscheinlich die Cycloverbindung, welche *Cyclotriboren* genannt werden könnte. Triboren besitzt vielleicht die ungesättigte Formel. W. Ramsay u. H. S. Hatfield (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 152; *C.-B.* **1901** II, 164).

A. *Ältere Angaben.* — Eine Verb. von Bor mit H scheint nicht zu existieren. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 63). — H. DAVY (*Schw.* **2**, (1811) 48; *Gilb.* **35**, (1810) 440) hielt das Gas, welches die von ihm als Kaliumborid betrachtete Substanz (wahrscheinlich ein Gemenge von Bor und K) in W. entwickelte, für *Borwasserstoff.* — Beim Auflösen einer durch Weißglühen von Eisenfeile mit 1/10 T. B_2O_3 erhaltenen Masse in h. HCl entwickelt sich ein mit grüngesäumter, gelber Flamme brennendes Gas, welches GMELIN früher für borhaltig, später für anderweitig verunreinigt hielt. — Ein Borwasserstoff bildet sich nicht beim Erhitzen von BCl_3 mit durch Liegen an der Luft oberflächlich oxydiertem Natriumamalgam im geschlossenen Rohre auf 150°. G. GUSTAVSON (*Z. Chem.* **1870**, 521; *C.-B.* **1870**, 822; *J. B.* **1870**, 285).

B. *Allgemeines.* — Beim Erhitzen in trocknem H zeigt das amorphe Bor häufig, das leichte und flockige Bor immer, lebhaftes Verglimmen in einzelnen Teilen, jedoch nie durch die ganze Masse, und wird dunkler und dichter. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Beim Erhitzen in H auf 1500° ballt es sich etwas zusammen, ohne jedoch seine D. zu verändern. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **117**, 423; *Ber.* **26**, Ref. 764; *C.-B.* **1893** II, 908; *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 296). — Amorphes Bor hält mit großer Begierde H okkludiert. H. BRERETON BAKER u. H. B. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* **45**, 1; *J. B.* **1888**, 465).

C. *Gasförmiger Borwasserstoff.* a) BH_3. α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch starkes Glühen von Magnesiumfeile und B_2O_3 nach: $B_2O_3 + 6Mg = 3MgO + Mg_3B_2$ wird eine graugefärbte, zerreibliche Masse erhalten, welche bei der Behandlung mit HCl oder HNO_3 Borwasserstoff liefert. Wendet man bei der Darst. des Borids nur die Hälfte des Mg an, so entsteht bei der Einw. von HCl auf das erhaltene Prod. nur amorphes Bor als braungefärbtes Pulver. F. JONES (*Chem. N.* **38**, 262; *J. B.* **1878**, 229). — Das Mg_3B_2 kann sowohl durch Einw. von Mg auf B_2O_3, als auch durch direkte Vereinigung von Bor mit Mg im Wasserstoffstrom, als auch schließlich durch Erhitzen von Mg im Dampfe von BCl_3 nach: $6Mg + 2BCl_3 = Mg_3B_2 + 3MgCl_2$ erhalten werden. Man übergießt das Mg_3B_2 in einer kleinen Flasche mit wenig W. und zersetzt durch vorsichtig und tropfenweise zugesetzte konz. HCl; das entwickelte Gas, ein Gemenge von BH_3 und H, wird entweder über W., oder nach dem Trocknen durch $CaCl_2$, über Hg aufgefangen. Der Rückstand besteht aus amorphem Bor, welches zur Neudarstellung von Mg_3B_2 verwandt werden kann. F. JONES u. R. L. TAYLOR (*J. Chem. Soc.* **39**, 213; *Ber.* **14**, 1397; *J. B.* **1881**, 200). — Die Menge des gebildeten Borwasserstoffes ist sehr gering. P. SABATIER (*Compt. rend.* **112**, 865; *Ber.* **24**, Ref. 551; *C.-B.* **1891** I, 959). — 2. Der bei der Darst. von B_3H_3 (s. S. 400) aus der gekühlten Waschflasche austretende H enthält, sogar nach dem Passieren eines rotglühenden, mit unglasierten Thonstücken angefüllten Porzellanrohres, noch BH_3. Man reichert ihn durch Diffusion an, kühlt ihn mit fl. Luft ab und unterwirft ihn dem Drucke von zwei Atm.; hierbei wird eine kleine Menge fest, verflüchtigt sich aber sofort wieder mit Verminderung des Druckes. W. RAMSAY u. H. S. HATFIELD.

β) *Eigenschaften.* — Farbloses Gas von unerträglichem Geruche. F. JONES; F. JONES u. R. L. TAYLOR; P. SABATIER. — Verursacht schon in geringen Mengen beim Einatmen Kopfweh und Übelkeit. F. JONES u. R. L. TAYLOR. — Brennt mit prachtvoll grüngefärbter Flamme, F. JONES; P. SABATIER; W. RAMSAY u. H. S. HATFIELD, und unter B. von B_2O_3. F. JONES u. R. L. TAYLOR. — Zersetzt sich beim Durchleiten durch eine rotglühende Röhre unter Abscheidung von amorphem, braungefärbtem Bor und von reinem Wasserstoff. F. JONES u. R. L. TAYLOR; P. SABATIER. — Auf einer kalten Porzellanschale schlägt sich beim Hineinhalten in das brennende Gas eine braungefärbte Schicht von amorphem Bor nieder. F. JONES u. R. L. TAYLOR. — Wird durch den Funken unter B. von reinem H zersetzt. P. SABATIER. — Wl. in W.; die wss. Lsg. besitzt den charakteristischen Geruch des Gases und scheint auch beim Kochen sehr beständig zu sein. F. JONES u. R. L. TAYLOR. W. greift nur bei längerer Einw. an. P. SABATIER.

Hg reagiert mit dem Gase erst bei längerer Einw. und bedeckt sich mit einem braungefärbten Anfluge. P. SABATIER. — Verbindet sich mit NH_3 zu einem in der Kältemischung fest und kristallinisch werdenden Körper, der im Vakuum eine geringe Menge von Kristallen liefert. Diese besitzen alkal. Rk., geben beim Erhitzen ein Sublimat, werden durch Erwärmen mit wss. Na_2CO_3 unter Entw. von NH_3 und durch Säuren zersetzt und geben mit wss. $AgNO_3$ eine in HNO_3 l. Fällung. F. JONES u. R. L. TAYLOR. — Wird durch KOH unter Volumenvermehrung und B. von H zersetzt. P. SABATIER. — Wird durch wss. $KMnO_4$ unter B. von H_3BO_3 zersetzt. F. JONES u. R. L. TAYLOR. — Beim Durchleiten durch wss. $AgNO_3$ entsteht ein schwarzer Nd., welcher Bor und 93.11 bzw. 94.4% Ag enthält. Der Nd. ist wl. in W. und scheint von HNO_3 gel. zu werden. F. JONES u. R. L. TAYLOR. — Gibt mit $AgNO_3$ einen bräunlich gefärbten, in HNO_3 l. Niederschlag. P. SABATIER.

γ) *Zusammensetzung.*

Angewandt ccm Gas	Gefunden beim Verbrennen mit CuO g H_2O	Berechnet für reinen H g	Differenz g
668.80	0.5424	0.5377	+ 0.0047
668.72	0.5400	0.5392	+ 0.0008
637.93	0.5160	0.5144	+ 0.0016
653.91	0.5290	0.5273	+ 0.0017

Die Analysen sprechen für die Formel BH_{2+x}; da $x = 0.86$ gefunden wurde, scheint der in dem Gasgemische vorhandene Borwasserstoff am nächsten der Formel BH_3 zu entsprechen. F. JONES u. R. L. TAYLOR. — Das nach 2) erhaltene Gasgemenge bestand wahrscheinlich aus H mit 26.5% BH_3. W. RAMSAY u. H. S. HATFIELD.

b) B_3H_3. *Triboren.* — Existiert wahrscheinlich in zwei Modifikationen, einer beständigen und einer unbeständigen (s. S. 398).

1. *Cyclotriboren* (beständige Modifikation). — Beim Durchleiten der durch Einw. von HCl auf Magnesiumborid erhaltenen Gase durch eine mit fl. Luft gekühlte Waschflasche scheiden sich weiße Kristalle ab, welche sich beim Erwärmen verflüssigen und dann zu einem Gase von unangenehmem Geruche verflüchtigen, welches mit grüngefärbter Flamme brennt. — D. 19.36. — Wird durch den elektrischen Funken unter B. von Bor, welches die Elektroden in Fasern verbindet und den Strom leitet, zersetzt. Die Vol. des Gases vor und nach der Zers. verhalten sich wie 2 : 3. — Unl. in W.; recht beständig.

2. *Triboren* (unbeständige Modifikation). — Das kondensierbare Gas besteht aus einer Verb., welche durch festes KOH oder konz. H_2SO_4 unter Anwachsen des Vol. zersetzt wird. — D. 18.1. — Wird durch den Funken unter Abscheidung von Bor zersetzt. W. RAMSAY und H. S. HATFIELD.

c) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Ein gasförmiger Borwasserstoff ist dem H beigemengt, welchen Säuren aus dem Magnesiumborid entwickeln, welches aus B_2O_3 oder oder $Na_4B_2O_7$ durch Reduktion mit Mg entsteht. Das Gas besitzt einen weichlichen, faden, auf die Dauer anwidernden, ja ekelerregenden Geruch, brennt mit grüngefärbter Flamme, jedoch ohne Rauchbildung, setzt beim Hindurchleiten durch eine glühende Röhre keinen Spiegel oder sonstigen Belag ab und äußert keine reduzierende Wirkungen auf Lsgg. von Silber- oder Bleisalzen. Über die Zus. des Prod., welche nicht rein erhalten werden konnte, läßt sich nichts aussagen; die Kontraktion bei der Verbrennung mit Luft entsprach nicht der Zus. BH_3. CL. WINKLER (*Ber.* **23,** 780; *C.-B.* **1890** I, 793).

D. *Fester Borwasserstoff.* a) B_8H. α) *Bildung.* — Behandelt man das bei der Reduktion von $Na_4B_2O_7$ mit Mg (s. S. 388) erhaltene und mit W. ausgekochte Glühprodukt so lange mit wss., starker HCl, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkt werden kann, so erhält man einen Rückstand, den

man zwar nicht mit W., wohl aber mit verd. HCl und dann mit A. auswaschen kann, dessen Gewicht nach dem Trocknen bei 120° 13.18% von demjenigen des mit W. ausgelaugten Pulvers beträgt und welches H enthält.

β) *Eigenschaften.* — Daß der H wirklich mit Bor verbunden und nicht etwa in Gestalt eines Rückhaltes von W. vorhanden ist, geht deutlich aus dem ganzen Verhalten der Substanz hervor. Sie zersetzt sich in der Glühhitze in Bor und H und entzündet sich schon beim gelinden Erhitzen im Strome von O unter heller Lichterscheinung, doch tritt dabei nicht lediglich Aufglühen sondern wirkliche Flammenbildung ein, während sich hinter der erhitzten Stelle ein Taubeschlag von W. und eine Ablagerung von H_3BO_3 bildet. Auch beim Erhitzen im Luftstrome erfolgt Verbrennung, nur ist dann die dabei auftretende Lichterscheinung minder intensiv. Mischt man die Substanz vor der Erhitzung in O mit frisch ausgeglühtem Na_2CO_3, so vollzieht sich die Verbrennung ohne Verflüchtigung von H_3BO_3 und dann läßt sich das Auftreten einer Wasserstoffflamme hinter der erhitzten Stelle mit großer Deutlichkeit wahrnehmen. In allen diesen Fällen ist die Oxydation des vorhandenen Bor unvollkommen, läßt sich aber leicht durch Zusatz von K_2CrO_4 vervollständigen. — Das Pulver ist unl. in HCl, l. aber in Königs- und Bromwasser. HNO_3, D. 1.4 oder mehr, wirkt unter Entflammung und nicht selten unter B. von Borsäureringen. — $HMnO_4$ wird entfärbt; aus den Lsg. von Au, Pt, Ag, Hg und Cu werden sogleich die Metalle gefällt. — Für B_8H ber. 1.13% H; gef. 1.22, 1.10%. Cl. Winkler (*Ber.* **23**, 778; *C.-B.* **1890** I, 793).

b) $B_{8.84}H_{2.67}$ *oder* $B_{3.32}H$. α) *Bildung und Darstellung.* — Durch zweimalige Kristallisation gereinigte H_3BO_3 wird durch Einschmelzen und Glühen in Platingefäßen in völlig farbloses, glasartiges B_2O_3 verwandelt, dieses grob gepulvert und mit etwa der gleichen Gewichtsmenge von blankem, in platte Stücke geschnittenen K gemengt, in einem geräumigen Stahltiegel mit einer Decke von ausgeglühtem NaCl bedeckt und erhitzt. Mit der Steigerung der Temp. muß man sehr vorsichtig sein, da die Rk. momentan eintritt und bei zu hoher Temp. so heftig wird, daß der Inhalt des Tiegels übersteigt. Nach völligem Erkalten wird die losgearbeitete, grünschwarz gefärbte, schlackige Masse in kleinen Anteilen in eine größere Menge von k., mit HCl stark angesäuertem W. eingetragen, wobei sie unter heftiger Entw. von H und unter Abscheidung eines grünlichschwarzbraun gefärbten Pulvers zerfällt. Die Rk. der Fl. wird während der Auflösung sauer gehalten und der feste Rückstand wird wiederholt durch Dekantation und Filtration gewaschen. Sobald die Salze weggewaschen sind, beginnt das Filtrat sich zu färben. Die Filtrate zeigten ein nicht ganz gleiches Verhalten: Die zuerst aufgesammelten waren viel intensiver gefärbt und zeigten auch nach längerem Stehen nur Spuren eines Absatzes; beim nochmaligen Filtrieren veränderten sie ihre Beschaffenheit nicht und hinterließen auf dem Filter nahezu nichts. Die späteren Anteile ergaben schon nach 24-stündigem Stehen eine deutliche, wenn auch schwache Absatzbildung. Die ersten Filtrate werden auf dem Wasserbade konz. und mit konz. Lsg. von $CaCl_2$ vermischt. Nach wenigen Minuten wird die Fl. farblos, während sich ein zarter, schleimiger, grünlichbraun gefärbter Nd. absondert. Derselbe wird abfiltriert, mit A. ausgewaschen, zunächst über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. und dann in Kohlendioxyd- oder im Luftstrome bei 110° getrocknet.

β) *Eigenschaften.* — Aus dem ersten Filtrate grünschwarz gefärbtes, u. Mk. keine Spur von Kristallen zeigendes Pulver; aus den späteren Filtraten gewonnen olivengrüngrau gefärbte Pulver, die u. Mk. Beimengungen von H_3BO_3 zeigten. Auf dem Filter geblieben grünlichbraun gefärbtes, mit H_3BO_3 vermischtes Pulver. — Erglüht beim Erhitzen unter Entw. eines mit grüngesäumter Flamme brennenden Gases und von Wasser.

γ) *Zusammensetzung.* — Das aus den ersten Waschwässern bei 110° im Kohlendioxydstrome getrocknete Prod. enthielt 2.67 % H, das aus den späteren Waschwässern, bei 110° im Luftstrome getrocknete 2.35% H, das aus dem feinsten Teile des am Filter gebliebenen Bor, bei 110° im Luftstrome getrocknet, 1.65% H. Es konnte nicht entschieden werden, ob man es mit einer einzigen Verb. oder mit einem Gemenge einer solchen mit amorphem Bor oder mit einem Gemenge mehrerer Verbb. des Bors mit H zu tun hat. B. REINITZER (*Monatsh.* **1**, (1880) 792; *Ber. Wien. Akad.* **82**, (1880) II, 736; *Ber.* **14**, (1881) 510; *J. B.* **1881**, 1176).

c) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — α) Auf gewöhnliche Weise mit Na dargestelltes Bor wird mit dest. W. ausgewaschen; die gefärbten Filtrate werden in großen Kolben vereinigt und mit HCl versetzt; die Abscheidung wird auf einem kleinen Filter mit HCl enthaltendem W. mehrere Male ausgewaschen und nach der Ablösung vom Filter über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet. — β) Das durch Einw. von Na auf B_2O_3 erhaltene Prod. wird nur so lange mit W. behandelt, bis es durchzulaufen beginnt, und dann sogleich über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet. — Gef. bei Voranalysen: 8.8% und 2.0% H; von α) auf dem Filter gebliebener Rest: 3.2% H. Von α) 3.09% H und 11.3% H_2O, 3.01% H und 7.6% H_2O; von β) 3.01% H und 8.6% H_2O, 3.2% H und 9.8% H_2O. Der Gehalt an W. stammt aus einer kleinen Menge von H_3BO_3, welches dem Bor beigemengt ist. R. LORENZ (*Ann.* **247**, 246; *Ber.* **21**, Ref. 701; *J. B.* **1888**, 84). — γ) Der nach der Behandlung des Magnesiumborides mit HCl verbleibende Rückstand gab beim Erhitzen H ab, welcher etwas Bor enthielt. Dieser entstammt sicherlich vorhandenen festen Borwasserstoffen, doch konnten diese nicht von dem beigemischten Bor getrennt werden. W. RAMSAY u. H. T. HATFIELD.

BOR UND SAUERSTOFF.

Allgemeines über Verhalten von Bor gegen Sauerstoff vgl. S. 393. — Ein Monoxyd des Bors scheint nicht zu existieren. CL. WINKLER (*Ber.* **23**, 790; *C.-B.* **1890** I, 791).

Bortrioxyd. B_2O_3 bzw. B_4O_6.

Borsäureanhydrid, wasserfreie Borsäure.

HOMBERG. *Crell. Chem. Arch.* **2**, 265.
GEOFFROY. *Crell. Chem. Arch.* **3**, 217.
GAY-LUSSAC u. THÉNARD. *Recherch.* **1**, 276; *Gilb.* **30**, (1808) 363.
H. DAVY. *Schw.* **2**, (1811) 48; *Gilb.* **35**, (1810) 440.
BERZELIUS. *Schw.* **23**, (1818) 160; *Pogg.* **2**, (1824) 113; *Pogg.* **34**, (1835) 560.
L. GMELIN. *Schw.* **15**, (1815) 245.
SOUBEIRAN. *J. Pharm.* **11**, 29 u. 558; *N. Trans.* **11**, I, 191; *Mag. Pharm.* **11**, 13.
TÜMMERMANN. *Kastn. Arch.* **20**, 1.
WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 63.

Übersicht: A. Vorkommen, S. 402. — B. Bildung, S. 404. — C. Darstellung, S. 404. — D. Physikalische Eigenschaften, S. 405. — E. Chemisches Verhalten, S. 407. — F. Verwendung, S. 413.

A. Vorkommen. — a) In Mineralien und künstlichen anorganischen Verbindungen (Formulierung nach GROTH, *Tabellarische Übersicht der Mineralien*, 4. Aufl., *Braunschw.* **1898**): Ascharit, $3B_2O_5Mg_2.2H_2O$; Boracit, $B_{16}O_{30}Cl_2Mg_7$; Borax, Tinkal, $B_4O_7Na_2.10H_2O$; Borocalcit, Bechilith, $B_4O_7Ca.4H_2O$; Boronatrocalcit, Ulexit, $B_5O_9CaNa.6H_2O$; Boromagnesit, Szaibelyit, $4BO_2[Mg.OH][Mg(OH)_2]$; Colemanit, $B_6O_{11}Ca_2.5H_2O$; Datolith, $SiO_4Ca[B.OH]$; Franklandit, $B_6O_{11}CaNa_2.7H_2O$; Hambergit, $BO_3Be[Be.OH]$; Homilit, $[SiO_4Ca(B.O)]_2Fe$; Howlith, $SiO_4CaH_2.[BO_2]_5CaH_3$; Hydroboracit, $B_6O_{11}CaMg.6H_2O$; Jeremejewit, $BO_2[AlO]$; Kaliborit, Heintzit, Hintzeït, $B_{11}O_{20}Mg_2KH_2.6H_2O$; Lagonit, $[BO_2]_3.Fe.1.5H_2O$; Larderellit, $B_8O_{13}[NH_4]_2.4H_2O$; Lüneburgit, $[BO_2]_2Mg.2PO_4MgH.7H_2O$; Ludwigit, $[FeO_2][BO_2]Mg_2O$; Pandermit, Priceït' $B_6O_{11}Ca_2.3H_2O$; Pinakiolith, $[MnO_2][BO_2](Mg,Mn)_2O$; Pinnoit, $[BO_2]_2.Mg.3H_2O$; Rhodizit, $[BO_2]_3[AlO]_2K$; Sassolin, H_3BO_3; Sulfoborit, $4BO_3MgH.2SO_4Mg.7H_2O$; Sussexit, $BO_2[(Mn,Mg,Zn).OH]$; Turmalin, Schörl, $[SiO_4]_2[AlO.BO]([AlO]_2,Mg,Fe,Na_2,Li_2,H_2)_3$. — Näheres s. bei den betr. Metallen.

Übersicht über die natürlich vorkommenden Borate: C. RAMMELSBERG (*Jahrb. Min.* **1884** II, 158; *J. B.* 1884, 1926). — Die Boratlager von der „Salinas grandes" in Argentinien: H. BUTTGENBACH (*Z. Kryst.* **37**, 175; *C.-B.* **1903** II, 140).

Spurenweise im Feldspat der Pyrenäen, im Pegmatit von Aveyron, FILHOL (*Compt. rend.* **36**, 229; *J. B.* **1853**, 320); in Eisenerzen von Lake Superior, T. EGLESTON (*Dingl.* **225**, 513; *J. B.* 1877, 1108); in vielen italienischen Gesteinen (z. B. Kalkstein, Travertin, Basalt, Sand-

stein). E. Bechi (*Gazz. chim. ital.* **10**, 40; *J. B.* **1880**, 1492). — In den Mutterlaugen von der ersten und zweiten Reinigung des Chilisalpeters. Dieulafait (*Compt. rend.* **98**, 1545; *J. B.* **1884**, 1773). S. auch C. Nöllner (*Z. Chem.* **1866**, 89; *J. B.* **1866**, 151). — Findet sich, mit W. verbunden, als kristallisierte Borsäure im Krater der liparischen Insel Volcano und einiger anderer Vulkane. Boussingault (*Compt. rend.* **38**, 765; *Arch. phys. nat.* **26**, 184; *J. B.* **1854**, 892). — Spurenweise in käuflicher Pottasche, Filhol, in Ätzalkalien. Venable u. Callison (*J. Am. Chem. Soc.* **4**, 196; *Chem. Ztg.* **14**, Rep. 197; *C.-B.* **1890** II, 472).

b) *In Wassern, Mineralquellen usw.* — In W. gelöst in den Lagunen der Maremmen von Toskana, kleinen Ansammlungen von h. W., in welche aus dem vulkanischen Boden borsäurehaltige Dämpfe aufsteigen und an deren Rande sie als Sassolin kristallisiert. — In geringer Menge im Meerwasser und dem W. einiger Seen. L. Dieulafait (*Compt. rend.* **85**, 605; *Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 318; *J. B.* **1877**, 233; *Compt. rend.* **93**, 224; *J. B.* **1881**, 201; *Compt. rend.* **94**, 1352; *Ann. Chim. Phys.* [5] **25**, 145; *J. B.* **1882**, 1626). — In geringer Menge in einigen Mineralquellen: Kaiserquelle zu Aachen, Wildenstein (*J. prakt. Chem.* **55**, 165; *Pharm. C.-B.* **1852**, 347; *J. B.* **1852**, 328); Kochbrunnen zu Wiesbaden, Fresenius (*J. prakt. Chem.* **55**, 163; *Pharm. C.-B.* **1852**, 347; *J. Pharm.* [3] **23**, 76; *J. B.* **1852**, 328; *Z. anal. Chem.* **25**, 204; *J. B.* **1886**, 1925); Schlangenbad, Fresenius (*Ann.* **83**, (1852) 252; *Pharm. C.-B.* **1853**, 45; *J. B.* **1852**, 753); in der Mutterlauge der Salinen zu Bex (Schweiz), Baup (*J. Pharm.* [3] **23**, 43; *J. B.* **1853**, 320); L. Dieulafait (*Compt. rend.* **96**, 452; *J. B.* **1853**, 1826); im Schwefelwasser von Olette (östliche Pyrenäen), J. Bouis (*Compt. rend.* **36**, 229; *Instit.* **1853**, 42; *J. prakt. Chem.* **58**, 375; *J. B.* **1853**, 320); im Wasser von Sulzmatt (Oberrhein), Béchamp (*Compt. rend.* **36**, 495; *J. B.* **1853**, 320; *Instit.* **1853**, 91; *J. B.* **1853**, 717); s. auch Lecanu (*J. Pharm.* [3] **24**, 22; *Compt. rend.* **36**, 580; *Instit.* **1853**, 107; *J. B.* **1853**, 852); in den Schwefelwässern von Bagnères-de-Luchon, Barèges, Cauterets, Bonnes und Labanère in den Pyrenäen, Filhol (*Compt. rend.* **36**, 327; *Instit.* **1853**, 67; *J. prakt. Chem.* **59**, 182; *Pharm. C.-B.* **1853**, 208; *J. B.* **1853**, 320); im Mineralwasser von Krankenheil bei Tölz (Oberbayern), Fresenius (*J. prakt. Chem.* **58**, 156; *Arch. Pharm.* [2] **75**, 301; *Pharm. C.-B.* **1853**, 405; *J. B.* **1853**, 709); Wittstein (*Viertlj. prakt. Pharm.* **2**, 42; *J. B.* **1853**, 709); im Mineralwasser von Sulzbach im Elsaß, Oppermann (*Jahrb. Miner.* **1854**, 184; *J. B.* **1853**, 717); in den Mineralquellen von Curset, Hauterive, Saint-Yorre, Vaisse und Vichy, Bouquet (*Compt. rend.* **39**, 326 u. 961; *Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, 278; *Instit.* **1854**, 289; *J. B.* **1854**, 764); im Wasser des „heißen Sees" von White Island (Plenty-Bay, Neuseeland), Du Pouteil (*Ann.* **96**, (1855) 193; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 249; *Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, (1856) 233; *J. B.* **1855**, 831); im Mineralwasser von Plombières, O. Henry u. Lhéritier (*J. Pharm.* [3] **28**, 333 u. 408; *J. B.* **1855**, 834); im Sauerbrunnen von Rhodisfort, Göttl (*Viertelj. prakt. Pharm.* **4**, 192; *Arch. Pharm.* [2] **84**, 179; *Pharm. C.-B.* **1855**, 286; *J. B.* **1855**, 841); im Racoczy-, Pandur- und Maxbrunnen von Kissingen, Liebig (*Ann.* **98**, 145; *Viertelj. prakt. Pharm.* **5**, 547; *J. prakt. Chem.* **69**, 28; *C.-B.* **1856**, 390; *J. B.* **1856**, 765); in der Ludwigsquelle von Orb in Bayern, Rummel (*Verhandl. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg* **1856**, 9; *C.-B.* **1856**, 267; *Viertelj. prakt. Pharm.* **5**, 544; *J. B.* **1856**, 768); in den Salzquellen von Soden im Spessart, F. Moldenhauer (*Ann.* **97**, 353; *C.-B.* **1856**, 323; *J. B.* **1856**, 768); in der Schwefelquelle von Weilbach in Nassau, Fresenius (*J. prakt. Chem.* **70**, 1; *C.-B.* **1857**, 49; *J. B.* **1856**, 770); im Sprudel von Karlsbad, Göttl (*Viertelj. prakt. Pharm.* **5**, 161; *J. B.* **1856**, 772); in den Mineralwässern von Kalifornien, J. A. Veatch (*Phil. Mag.* [4] **19**, 323; *J. B.* **1860**, 69); in dem Mineralwasser von Rohat, Carnot (*Ber.* **12**, (1879) 2150); im Mineralwasser von Schinznach, Canton Aargau (Schweiz), L. Dieulafait (*Compt. rend.* **95**, 999; *J. B.* **1882**, 1631); in den Wässern der nordafrikanischen Schotts, den unterirdisch zirkulierenden, oft durch artesische Brunnen erschlossenen Wassern in Südalgerien und den Mineralwässern von Montecatini, Toskana, Dieulafait (*Compt. rend.* **100**, 1014 u. 1240; *J. B.* **1885**, 2311 u. 2313); in den meisten Mineralwässern von Zentralfrankreich. F. Parmentier (*Compt. rend.* **113**, 41; *Ber.* **24**, Ref. 802; *C.-B.* **1891** II, 502). — In sogenannten Boraxseen. Arch. Campell (*Chem. N.* **21**, 90; *Dingl.* **196**, 584; *J. B.* **1870**, 1117); A. Robottom (*Chem. N.* **32**, 286; *J. B.* **1875**, 182); C. Napier Hake (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, (1889) 854; *C.-B.* **1890** I, 278); E. L. Fleming (*Chem. N.* **63**, 74; *C.-B.* **1891** I, 513).

c) *In pflanzlichen und tierischen Substanzen.* — H_3BO_3 ist ein normaler Bestandteil der Weine. Baumert (*Ber.* **21**, (1888) 3290; *J. B.* **1888**, 2796; *C.-B.* **1889** I, 85; *Pharm. Ztg.* **33**, (1888) 708; *C.-B.* **1889** I, 86; P. Soltsien (*Pharm. Ztg.* **33**, (1880) Nr. 42, 312 u. Nr. 90; *C.-B.* **1888**, 956; *J. B.* **1888**, 2796); M. Ripper (*Weinbau u. Weinhandel* **1888**, Nr. 36; *J. B.* **1888**, 2796); S. Weinwurm (*Z. f. Nahrungsmitteluntersl. u. Hyg.* **3**, 186; *C.-B.* **1889** II, 939); A. Gassend (*Boll. Chim. Farm.* **5**, (1891) 51; *C.-B.* **1892** I, 35); F. Schaffer (*Schweiz. Wchschr. Pharm.* **40**, 478; *C.-B.* **1902** II, 1270); E. Azzarello (*Gazz. chim. ital.* **36** (1906) II, 575; *C.-B.* **1907** I, 184). — H_3BO_3 ist kein normaler Bestandteil der Milch. H. Eckenroth (*Pharm. Ztg.* **34**, 122; *C.-B.* **1889** I, 443). S. auch A. Gassend (*Boll. Chim. Farm.* **5**, (1891) 51;

C.-B. **1892** I, 35). E. G. CLAYTON (*Analyst* **24**, 141; *C.-B.* **1899** II, 219). — Findet sich niemals im Tee oder Safran. A. GASSEND. — H_3BO_3 ist ein wesentlicher Bestandteil des Hopfens und daher ein steter Begleiter des Bieres. J. BRAND (*Z. ges. Brauw.* **15**, (1892) 426; *C.-B.* **1893** I, 184). — In geringer Menge in den Samen von *Maasa picta*, WITTSTEIN u. APOIGER (*Ann.* **103**, 362; *J. B.* **1857**, 94); in der Holzasche, FILHOL; in der Rübenasche, E. O. v. LIPPMANN (*Ber.* **21**, (1888) 3492; *C.-B.* **1889** I, 222; *J. B.* **1888**, 2369); in den Blättern, Stielen, Holz und Früchten, einschließlich der Steine, ferner in der Asche von verschiedenen Teilen der Wassermelone, C. A. CRAMPTON (*Ber.* **22**, 1072; *C.-B.* **1889** II, 49); in der Asche von Efeu, E. BECHI (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 122; *Ber.* **23**, Ref. 255; *C.-B.* **1890** I, 594); im Pfeffer, A. GASSEND (*Boll. Chim. Farm.* **5**, (1891) 51; *C.-B.* **1892** I, 35); in allen Mostaschen, P. KULISCH (*Z. angew. Chem.* **1893**, 473; *C.-B.* **1893** II, 630). — H_3BO_3 ist nachzuweisen in: Umbelliferen; Samen von Daucus Carotta, Angel. archangelica, Pastinaca sativa; Wurzel von Daucus Carotta. — Cruciferen; Samen von Raphanus sativus. — Ranunculaceen, Körner von Paeonia offic. — Birnensyrup, Äpfelsyrup, Himbeersaft, Johannisbeersaft, Äpfel-, Pflaumen-, Kirschkerne, Eicheln, Cichorie, Weißwein, Bordeauxwein, süßen Mandeln, Melassenasche, Vogelbeeren. — Als frei von H_3BO_3 erweisen sich: Blätter von Pteris aquilina, Wurzeln von Vincetoxicum offic., Poa aquatica, echter Bohnenkaffee verschiedener Herkunft, Malzkaffee, Getreidekörner, Mutterkorn, Tomaten, Kartoffeln, französischer Tabak, Stroh, Pfeffer, Bier, Essig, abgekochte Milch, Wasserleitungswasser, Holzasche, Teerasche, Rebenasche, Wurzelasche von Waldbäumen, Hühnerknochen und Eierschalen. — Bemerkenswert ist der hohe H_3BO_3-Gehalt der Fleischfrüchte. EM. DELTOUR (*Revue intern. falsific.* **6**, 157; *C.-B.* **1893** II, 113). — In käuflichen Zitronensäften, Zitronen, Apfelsinen und einigen anderen Südfrüchten. In den meisten Fällen ergeben bei den rohen Früchten sowohl die Schale als der Saft Rk. auf H_3BO_3. E. O. v. LIPPMANN (*Chem. Ztg.* **26**, 465; *C.-B.* **1902** II, 12). — Im Saft von sauren wie süßen Kirschen, von Stachelbeeren, Apfelsinen und Zitronen. A. HEBEBRAND (*Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **5**, (1902) 1044; *C.-B.* **1903** I, 57). — Übersicht über das Vorkommen von H_3BO_3 im Pflanzenreiche: E. HOTTER (*Landw. Versuchsstat.* **37**, 437; *C.-B.* **1890** II, 316); in Obstarten: E. HOTTER (*Z. Nahrungsm. Hyg. Waar.* **9**, 1; *C.-B.* **1895** I, 393).

In manchen Sorten von Pergamentpapier. KARL FISCHER (*Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **8**, 417; *C.-B.* **1904** II, 1481).

Übersicht über die Verbreitung der H_3BO_3 in der Natur: H. JAY (*Compt. rend.* **121**, (1895) 896; *C.-B.* **1896** I, 192).

B. Bildung. — 1. Beim Erhitzen von Bor an der Luft oder in Sauerstoff. BERZELIUS; GAY-LUSSAC u. THÉNARD; REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **63**, 5; *J. B.* **1861**, 29); WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE; H. MOISSAN. — 2. Bei Erhitzen von amorphem Bor in NO. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. WÖHLER. — 3. Beim Schmelzen von H_3BO_3. — 4. Neben $SiCl_4$ beim Erhitzen von BCl_3 mit SiO_2. Analog verhalten sich ZrO_2 und TiO_2. L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **75**, 1819; *J. B.* **1872**, 211). — 5. Beim Erhitzen des Hydrates $3B_2O_3,H_2O$. A. ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 350; *J. B.* **1874**, 231). — 6. Beim Erhitzen von $BOCl_3$ nach: $3BOCl_3 = B_2O_3 + 3Cl_2 + BCl_3$(?). C. COUNCLER (*Ber.* **11**, 1108; *J. prakt. Chem.* [2] **18**, 371; *J. B.* **1878**, 230). — 7. BH_3 verbrennt mit prachtvoll grüngefärbter Flamme zu B_2O_3. F. JONES u. R. L. TAYLOR (*J. Chem. Soc.* **39**, 216; *Ber.* **14**, 1397; *J. B.* **1881**, 200). — 8. Beim Erhitzen von amorphem, schon geglühtem Bor in CO_2. 0.1575 g Substanz wogen nach zweistündigem Glühen 0.1820 g. R. LORENZ (*Ann.* **247**, 250; *Ber.* **21**, Ref. 701; *J. B.* **1888**, 84). — 9. B_2S_3 verbrennt in NO_2 mit grüner Flamme unter B. von B_2O_3 und Schwefel. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, 203; *Ber.* **25**, Ref. 717; *C.-B.* **1892** II, 444).

C. Darstellung. — Die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus h. W. gereinigte H_3BO_3 wird in einem hessischen oder Platintiegel geschmolzen, bis sie ruhig fließt, wobei sie Wasser, H_2SO_4 und die dem Borax anhängende fettige Substanz verliert, dann ausgegossen und als *verglaste Borsäure* in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt. — Nach ROBIQUET (*Ann. Chim. Phys.* **17**, (1821) 216) soll sie in diesem Zustande noch 0.225% H_2O enthalten, welches erst beim Glühen mit CuO entweicht. — Die durch Schmelzen von kleineren Mengen H_3BO_3 im Platintiegel über dem Gebläse und durch Ausgießen auf ein Platinblech erhaltene glasartige

Masse trübt sich nach 3 bis 4 Minuten unter Aufnahme von W. und gibt, auch wenn sie in noch glashellem Zustande in einem heißen Mörser schnell gepulvert und in ein kleines trockenes Proberöhrchen gebracht wird, schon bei geringem Erhitzen unter Aufblähen wesentliche Mengen von W. ab. Man bringt daher eine größere Menge schon geschmolzener H_3BO_3 in einen etwas größeren Platintiegel, der in einem Bett aus Magnesia usta in einen hessischen Tiegel gestellt und im Windofen einem vierstündigen heftigen Kohlenfeuer ausgesetzt wird, bis der hessische Tiegel Weißglühhitze erreicht hat. Nach dem Erkalten befindet sich in dem Platintiegel ein vollkommen durchsichtiges, homogenes Glas ohne jede Blase, so daß der Boden des Tiegels wie unbedeckt hindurchglänzt. Diese Masse wird nun vor dem Gebläse wieder erweicht und ausgegossen; sie erweist sich als leichtflüssig. Eine kleine Probe dieser so gewonnenen glasigen Masse in einem heißen Mörser schnell gepulvert und sofort in ein kleines Proberöhrchen gebracht, blähte sich aber ebenfalls auf, während ein nicht gepulvertes ganzes Stück in dem Proberöhrchen ohne aufzublähen ruhig schmolz und kein W. abgab. R. LORENZ.

D. Physikalische Eigenschaften. — Farbloses, durchsichtiges, sehr hartes, sehr zusammenhaltendes und sprödes Glas. ROYER u. DUMAS. — Die geschmolzene Masse ist so hart, daß sie Glas ritzt und von Sand kaum angegriffen wird. DE LUYNES (*Instit.* **1872**, 141; *J. B.* **1872**, 211; *Compt. rend.* **81**, 80; *J. B.* **1875**, 182). — Völlig geruchlos, ohne ätzende Kraft, schmeckt schwach bitterlich, nicht sauer. E. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* **6**, 131).

Spezifisches Gewicht.

D.	t	Beobachter
1.83	4° (Vakuum)	ROYER u. DUMAS.
1.83	0°	G. QUINCKE (*Pogg.* **134**, 356; **135**, 621; *J. B.* **1868**, 21).
1.75	1300°	
1.825	21.6°	FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **177**, (1873) 577; *J. B.* **1872**, 76).
1.8766	0°	A. DITTE (*Compt. rend.* **85**, 1069; *J. B.* **1877**, 234).
1.8476	12°	
1.6988	80°	

Schmelzpunkt etwa 1300°. Kapillaritätskonstante des geschmolzenen B_2O_3: 10.69 μ. G. QUINCKE. — Schmilzt bei Rotglut; ist für sich ziemlich feuerbeständig, verdampft bei Ggw. von W., wss. Säuren oder A. mit diesen zum größten Teile. — Ist bei Hellrotglut wenig flüchtig, BLOXAM (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, (1860) 177; *J. B.* **1859**, 71); verdampft vollständig im Porzellanofen, EBELMEN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 211), bei Nickelschmelzhitze. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Das im Platintiegel geschmolzene B_2O_3 zerspringt von selbst beim Erkalten und zeigt längs der Risse ein selbst am Tage bemerkbares, lebhaftes Licht. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 335).

Bildungswärme: $B + {}^1/_2O_3 = {}^1/_2B_2O_3$ (fest) ... + 156300 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 110). — *Verbindungswärme*: $B_2O_3 + 3H_2O$ (124 g) + 400 H_2O bei 13.6° .... — 9620 cal.; $B_2O_3 + 3H_2O$ + äq. Menge Na_2O (1 Äq. in 2 Liter) bei 13.5° .... + 10600 cal.; B_2O_3 (gelöst) + äq. Menge Na_2O (1 Äq. in 2 Liter) bei 13.5° .... + 20200 cal.; B_2O_3 (wasserfrei) + äq. Menge Na_2O (1 Äq. in 2 Liter) bei 13.5° .... + 27460 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, 573; *C.-B.* **1878**, 780; *J. B.* **1878**, 92). — ${}^1/_2B_2O_3$ (verdünnt) + ${}^1/_2K_2O$ (verdünnt) .... + 10000 cal.; KCN (1 Äq. in 4 Liter) + ${}^1/_2B_2O_3$ (1 Äq. in 2 Liter) .... + 4200 cal.; C_6H_5OK (1 Äq. in 4 Liter) + ${}^1/_2B_2O_3$ (1 Äq. in 2 Liter) .... + 2200 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, (1878) 671; *C.-B.* **1879**, 12; *J. B.* **1878**, 113).

Leitet die Elektrizität nicht, LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH (*N. Bull. Acad. Pétersb.* **4**, 81; *J. B.* **1861**, 51), W. HAMPE (*Chem. Ztg.* **12**, 841; *C.-B.* **1888**, 1022; *J. B.* **1888**, 537), sehr schlecht. L. BLEEKRODE (*Wied. Ann.* **3**, 161; *Phil. Mag.* [5] **5**, 375 u. 439; *J. B.* **1878**, 148). Ist ein Nichtleiter, kann aber leitend gemacht werden, wenn man 20% $Na_2B_4O_7$ zusetzt. Ein Strom von 35 Amp. macht an der Kathode Na frei, das sich mit der Platinelektrode zu einer leicht schmelzbaren Legierung vereinigt. An der Anode entwickelt sich O und es bilden sich Wolken von

amorphem Bor, welche indessen unter den obwaltenden Umständen zum größten Teile unter starker Lichterscheinung wieder verbrennen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 392; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 533). — Die Zers., welche H. DAVY im elektrischen Strome wahrzunehmen glaubte, erscheint nach den Versuchen von FARADAY und CONNELL zweifelhaft; LAPSCHIN u. TICHANOWITSCH fanden, daß geschmolzenes B_2O_3 den Strom von 950 Elementen nicht durchließ und daher nicht verändert wurde. — Ist diamagnetisch. G. MESLIN (*Compt. rend.* **140**, 782; *C.-B.* **1905** I, 1294). — Geschmolzenes B_2O_3 wirkt stark auf das polarisierte Licht. DE LUYNES (*Instit.* **1872**, 141; *J. B.* **1872**, 211).

Spez. Brechungsvermögen nach P. P. BEDSON u. W. C. WILLIAMS (*Ber.* **14**, 2554; *J. B.* 1881, 110):

	t	D. (H_2O bei $4^0 = 1$)	α	β	Na Linie D	Brechungs-exponent A	$\frac{A-1}{\alpha}$
Prisma aus B_2O_3	14.4°	1.848	1.46220	1.46860	1.46303	1.45437	0.2458
Zweites Prisma	15.8°	1.853	1.46245	1.47024	1.46427	1.45292	0.2444
Wss. Lsg.			α	β	γ		
1.93 %	20.0°	1.0111	1.33345	1.33938	1.34250	1.32641	0.2383
1.932 %	20.0°	1.0109	1.33349	1.33937	1.34255	1.32642	0.2383
1.68 %	20.0°	1.0096	1.33365	1.33958	1.34277	1.32656	0.2560

Außerordentlich hygroskopisch; eine Probe hatte während des Pulverns im h. Mörser, das höchstens eine Minute dauerte, bereits 1.9 % W. angezogen (vgl. S. 404, 405). R. LORENZ.

Geschmolzenes B_2O_3 nimmt mit großer Begierde W. auf. Tension bei 20° nach H. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 45; *C.-B.* **1890** I, 306):

	mm	mm		mm	mm
$B_2O_3 + 0.01\ H_2O$	1.4		$B_2O_3 + 1.20\ H_2O$		6.9
$B_2O_3 + 0.3\ H_2O$	2.4		$B_2O_3 + 1.63\ H_2O$	7.2	
$B_2O_3 + 0.4\ H_2O$		3.8	$B_2O_3 + 2.20\ H_2O$		8.15
$B_2O_3 + 0.6\ H_2O$		4.3	$B_2O_3 + 2.50\ H_2O$	8.5	
$B_2O_3 + 0.65\ H_2O$	2.2		$B_2O_3 + 2.86\ H_2O$		13.8
$B_2O_3 + 0.98\ H_2O$	3.4		$B_2O_3 + 2.92\ H_2O$	9.6	
$B_2O_3 + 1.00\ H_2O$	7.1		$B_2O_3 + 2.96\ H_2O$	14.5	

L. in W. und in A. — Kontraktion des Gesamtvolumens beim Auflösen von 1 Äq. B_2O_3: 16.2 ccm; Wärmeentwicklung dabei: 122731 cal. FAVRE u. VALSON. Beim Zusammenbringen mit W. findet eine starke Wärmeentwicklung statt, die sich bis zum Sieden des W. steigern kann. A. DITTE. — Löslichkeit in W. nach A. DITTE:

bei 0°	12°	20°	40°	62°	80°	102°
11.00	16.50	22.49	39.50	64.50	95.00	164.50.

— B_2O_3 erwärmt sich beim Übergießen mit absol. A. und löst sich beim Kochen unter B. von H_3BO_3 und $B(OC_2H_5)_3$. H. SCHIFF (*Ann. Suppl.* 5, (1867) 154).

Aus dem Verhalten gegen Curcuma (s. S. 407) ist zu folgern, daß B_2O_3 von W. als solches und nicht als H_3BO_3 gelöst wird. O. HEHNER (*Analyst* **16**, 141; *C.-B.* **1891** II, 503). — B_2O_3 verwandelt sich beim Auflösen in W. sofort in H_3BO_3. L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER (*Z. physik. Chem.* **20**, 547; *C.-B.* **1896** II, 882).

Flammenfärbung und Spektrum. — Färbt die Bunsenflamme schön grün. MERZ (*J. prakt. Chem.* **99**, 179; *J. B.* **1866**, 111); BIDAUT (*Compt. rend.* **76**, 489; *J. B.* **1873**, 149 u. 929). Große Mengen von Weinsäure oder H_3PO_4 verhindern diese Reaktion. H. ROSE (*Pogg.* **102**, 545; *J. B.* **1857**, 95). — Die alkohol. Lsg. brennt mit grüner Flamme. — Um die grüne Färbung der Alkoholflamme recht schön her-

vorzubringen, empfiehlt es sich, nicht zu wenig B_2O_3 oder H_3BO_3 und viel konz. H_2SO_4 zu verwenden und dann bei aufgesetzter, mäßig weiter, nicht zu langer Steigröhre zum Sieden zu erhitzen. Bei richtig temperiertem Sieden hebt sich dann die Flamme der entweichenden Dämpfe als flackerndes Feuer vom Steigrohre ab. V. MERZ u. W. WEITH (*Ber.* **6**, 1518; *J. B.* **1873**, 180). — Man erhält eine gleichmäßig, prachtvoll grün gefärbte Flamme, wenn man die Dämpfe durch ein engeres Röhrchen in ein weiteres vertikales Glasrohr eintreten läßt und so, mit Luft gemischt, an der oberen Mündung entzündet; denselben Erfolg erreicht man auch, wenn man die Dämpfe in einen Bunsenbrenner leitet. H. GILM (*Ber.* **11**, 712; *J. B.* **1878**, 190). — Das Spektrum der grüngefärbten Flamme zeigt drei helle Linien in Grün und eine in Blau. SIMMLER (*Pogg.* **115**, (1862) 250; *J. B.* **1861**, 43). — Man erzielt schon bei Ggw. sehr geringer Mengen von B_2O_3 ein kräftiges Spektrum von vier gleich breiten und in gleichen Abständen voneinander befindlichen Linien, wenn man durch ein in einer kleinen Waschflasche befindliches Gemisch von konz. H_2SO_4, $CaFl_2$ und B_2O_3 enthaltender Substanz trockenen H leitet. H. GILBERT (*Z. angew. Chem.* **1893**, 531; *C.-B.* **1893** II, 774). — Die durch Erhitzen von H_3BO_3 mit Glycerin an einem Platindrahte erzielte Flamme weist bei spektroskopischer Untersuchung vier grüne Linien auf: 1) 63 bis 66, breit und ausgesprochen grün; 2) 77 bis 80, grün; 3) 89 bis 92, nicht hervortretend grün; 4) 104 bis 105, unbestimmt grün, nicht scharf, doch zeitweilig aufleuchtend. (Für Linie D = 50). M. W. JLES (*Am. Chemist* **6**, 361; *J. B.* **1876**, 991).

Bänderspektrum: LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **76**, 833; *J. B.* **1873**, 149). — Spektren von Borsäureperlen: CH. HORNER (*Chem. N.* **29**, 66; *J. B.* **1874**, 153).

Molekulargewicht bestimmt in sd. konz. H_2SO_4, ber. für B_4O_6: 140, nach E. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **53**, 129; *C.-B.* **1905** II, 1076):

g H_2SO_4	g Substanz	g auf 100 g H_2SO_4	Erhöhung	Molekulare Erhöhung	Ber. Mol.-Gew. mit molekularer Erhöhung = 53.3
22.6	0.105	0.465	0.18	54.2	138
22.6	0.214	0.947	0.37	54.7	136
22.6	0.320	1.42	0.55	54.2	138
22.6	0.443	1.96	0.715	51.1	146
21.8	0.1342	0.616	0.245	55.7	134
21.8	0.2548	1.17	0.450	53.8	139
21.8	0.3720	1.71	0.646	52.9	141
21.8	0.4894	2.24	0.805	50.3	148
29.2	0.2792	0.96	0.36	52.8	142
29.2	0.5350	1.83	0.67	51.2	146
29.2	0.7854	2.69	0.94	48.9	152

F. Chemisches Verhalten. 1. *Reaktion.* — Rötet Lackmus sehr schwach und färbt, auch bei Ggw. anderer Mineralsäuren, Curcumapapier rotbraun. — Das durch B_2O_3 oder H_3BO_3 gerötete, getrocknete Curcumapapier färbt sich bei dem Eintauchen in verd. KOH tiefblau. KRAUT (*Z. anal. Chem.* **4**, 168; *J. B.* **1865**, 696). — B_2O_3 gibt mit Curcuma in wss. Lsg. nur äußerst schwache Rosafärbung, die Rk. wird jedoch auf Zusatz einer Spur Mineralsäure plötzlich sehr intensiv. An der Luft werden mit B_2O_3 enthaltender Lsg. getränkte Curcumastreifen bald rot. O. HEHNER (*Analyst* **16**, 141; *C.-B.* **1891** II, 503).

2. *Gegen Elemente.* — Im Gemenge mit S brennt B_2O_3 mit grüner Flamme (*Taschenb.* **1780**, 88). — Reagiert mit Fl bei gewöhnlicher Temp. sehr energisch unter lebhafter Feuererscheinung und B. reichlicher Mengen von weißen Dämpfen. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900), S. 138). — J liefert beim Überleiten über ein glühendes Gemenge von Kohle und B_2O_3 wenig gelbes Sublimat, vielleicht Borjodid. INGLIS (*Phil. Mag. J.* **7**, (1835)

441; 8, (1836) 12 u. 191; *J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 394). — Kohle wirkt bei Weißglut nicht zersetzend, GMELIN, veranlaßt aber bei gleichzeitiger Einw. von CS_2, Br oder Cl bei Rotglut die B. von CO und B_2S_3, BBr_3 oder BCl_3. — K zersetzt B_2O_3 in der Hitze mit Feuererscheinung, Na ohne diese. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Geht beim Erhitzen mit Na oder K in amorphes Bor über. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — B_2O_3 wird beim Erhitzen mit Mg mit Leichtigkeit reduziert, vgl. S. 388. — Wird B_2O_3 mit Ag und Mg auf Weißglut erhitzt, so bildet sich Silberborid mit 6 % Bor. WARREN (*Chem. N.* **61**, 231; *Ber.* **23**, Ref. 729; *C.-B.* **1890** I, 1051). Über die Einw. auf Metalle vgl. auch S. 397 unter J).

3. *Gegen Säuren und deren Anhydride.* — B_2O_3 scheint sich mit SO_3 nicht zu verbinden. R. F. D'ARCY (*J. Chem. Soc.* **55**, 155; *Ber.* **22**, Ref. 434; *C.-B.* **1889** I, 502; *Chem. N.* **59**, 58; *C.-B.* **1889** I, 273). Löst sich in konz. H_2SO_4, besonders bei erhöhter Temp. in großen Mengen auf und liefert eine farblose Masse von terpentinartiger Konsistenz, aus der W. zum Teil B_2O_3 fällt. GMELIN; H. SCHIFF (*Ann. Suppl.* **5**, (1867) 165). S. auch MERZ (*J. prakt. Chem.* **99**, 179; *J. B.* **1866**, 112) und bei Bor und S. — Verwandelt sich bei der Einw. von HFl in BFl_3. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 1 u. 169; **2**, (1824) 111; **4**, (1825) 1 u. 117). Auch völlig wasserfreie HFl wirkt so. GORE (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, (1869) 368). — Wird durch fl. HCl nicht verändert. GORE (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 541).

4. *Gegen Verbindungen des Stickstoffs.* — Beim Erhitzen von B_2O_3 im Ammoniakstrome wird Bornitrid nach: $B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O$ gebildet. L. MOESER u. W. EIDMAN (*Ber.* **35**, (1902) 536). — Durch Glühen mit NH_4Cl wird Bornitrid gebildet. H. ROSE.

5. *Gegen Halogenide des Phosphors.* — Vgl. S. 311, 319, 332, 358, 376, 377.

6. *Gegen Oxyde und Hydroxyde.* — CaO, SrO, BaO, ZnO, MgO, MnO, PbO und Bi_2O_3 sind in geringen Mengen in geschmolzenem B_2O_3 unl., lösen sich aber zu klaren Gläsern, wenn man ihre Menge allmählich steigert; bei weiterem Zusatze von Oxyd wird die Masse wieder undurchsichtig, ausgenommen im Falle des PbO und Bi_2O_3, welche blaßgelb gefärbte, leicht schmelzbare Gläser liefern. HgO ist l.; gleichfalls, aber nur in geringer Menge l. sind die Oxyde von Sb und As. Die Oxyde von Al, Be, Zr, Sn, Ce, Th, Nb und Si sind sämtlich unl. Die Oxyde, welche die Boraxperle färben, nämlich die von Cr, Cu, Mo, Ur, Fe, Ni und Co sind, mit Ausnahme der Oxyde des Mn, sämtlich in geschmolzenem B_2O_3 unl. Dagegen löst sich die letztgenannte Reihe von Oxyden in B_2O_3, welches Li, K, Cs, Rb oder, Tl enthält, und die mit großen Mengen der farbigen Oxyde erhaltenen klaren Gläser ähneln den Boraxperlen; allerdings ist die Farbe zuweilen etwas modifiziert. C. H. BURGESS u. A. HOLT JUN. (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 221; *C.-B.* **1904** I, 76). — BeO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Yttererde, Erbinerde, SiO_2, ZrO_2, ThO_2, SnO_2, MoO_2, WoO_2, UrO_2 und Ur_3O_8 sind in geschmolzenem B_2O_3 entweder unl. oder lösen sich in sehr geringer Menge. B_2O_3 mit Cr_2O_3 geschmolzen und nach dem Absetzen des ungel. Oxyds von demselben abgegossen ist glasklar und grün gefärbt, enthält aber nur Spuren des Cr_2O_3. Ein Teil der Oxyde zerfällt beim Schmelzen mit B_2O_3 in niedere Oxyde und O, wie: Ur_2O_3, CrO_3, Mn_3O_4 und die höheren Manganoxyde, CeO_2, Tl_2O_3, As_2O_5 und die Oxyde der Schwermetalle. Sb_2O_5 löst sich in dem fl. B_2O_3 langsam auf, indem es ganz allmählich O abgibt und als Sb_2O_3 in Lsg. geht. SnO zerfällt in Sn und SnO_2. — Die übrigen Oxyde lassen sich in drei Gruppen einteilen: I. Li_2O, K_2O, Na_2O, Rb_2O, Cs_2O, Tl_2O und Ag_2O. — Alle Mischungen der Oxyde

mit B_2O_3 von der äquivalenten Mischung bis zu reinem B_2O_3 liefern klare, homogene Schmelzen, die bei hohem Gehalte an B_2O_3 als klare Gläser, bei hohem Oxydgehalte kristallinisch erstarren. Dazwischen liegt ein Konzentrationsgebiet, innerhalb dessen beide Modifikationen nebeneinander erhalten werden können. — II. Cu_2O, PbO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, As_2O_3, TiO_2, MoO_3, WoO_3, und V_2O_5. — Alle Mischungen der Oxyde mit B_2O_3 liefern bei höheren Tempp. ebenfalls klare homogene Schmelzen. Bei der Abkühlung aber tritt innerhalb eines bestimmten Konzentrationsintervalles Entmischung unter B. einer Emulsion ein. Man hat also hier den Fall der begrenzten Löslichkeit zweier Fll. ineinander, die bei höheren Tempp. sich in allen Verhältnissen miteinander mischen, ganz ähnlich, wie bei W. und Phenol. Geht man von bleioxydreichen Schmelzen aus, denen man allmählich B_2O_3 zusetzt, so wird, wenn die Konz. 0.0725 äqu. $(PbO)_3$ auf $1B_2O_3$ überschritten ist, die bei höherer Temp. klare Schmelze bei der Abkühlung trübe. Dieselbe Erscheinung zeigen dann alle an B_2O_3 reicheren Schmelzen bis zur Konz. von nur 0.0008 Äqu. B_2O_3, also praktisch reinem B_2O_3. Die Punkte, bei denen die Trübung eintritt, geben zusammen die Löslichkeitskurve; außerhalb derselben ist vollständige Mischbarkeit vorhanden; innerhalb tritt Zerfall ein. — Diese Stoffe erstarren in ihren Mischungen mit B_2O_3 aus dem Schmelzflusse als Gläser oder Emulsionen. Kristalle konnten innerhalb der untersuchten Konzz. nicht erhalten werden. Die Gläser sind in W. unl., sobald das darin enthaltene Oxyd in W. unl. ist; sie werden alle durch Säuren leicht zersetzt. Die Emulsionen zerfallen leicht unter W. oder A. Ist das in ihnen zerfallene Oxyd in W. unl., so hinterbleibt es nach dem Auswaschen frei von B_2O_3. Die Beobachtung der Emulsionierung zeigt große äußere Ähnlichkeit mit einer Kristallisation; das Trübwerden tritt beim Erkalten an den peripheren Teilen der Masse auf und pflanzt sich schnell nach dem Innern zu fort. In der Abkühlungskurve prägt sich der Entmischungspunkt nicht als Knick oder Haltepunkt aus, da die Entmischungswärme sehr klein ist. Durch sehr plötzliche Abkühlung der Schmelze kann oft eine unterkühlte Mischung als klares Glas erhalten werden. — III. CaO, SrO, BaO, MgO, ZnO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO und die Oxyde von Ce, La, Ne, Pr, Sa und Gd. – Auch in dünnflüssigem Zustande sind bis 1400° nicht alle Mischungen existenzfähig, so daß beim Schmelzen der an B_2O_3 reicheren Mischungen zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, welche wie Öl und W. übereinander liegen. Die äquivalenten Mischungen aller dieser Oxyde kristallisieren aus dem Schmelzflusse als Orthoborate. Bei Erhöhung des Gehaltes an B_2O_3 der Schmelze erhält man dann noch ein oder mehrere andere kristallisierte Borate und im geschmolzenen Zustande zwei Schichten. Die obere Schicht enthält stets mehr als 98.86 Äquivalent-Prozent B_2O_3 und erstarrt als trübe Emulsion, indem sich die Konz. der Hauptmasse beständig verschiebt. Man muß schnell abkühlen, damit hohe Viskosität erreicht wird, ehe sich Tröpfchen bilden und mit der unteren Schicht zusammenfließen können. Diese kann amorph als Glas erstarren oder aber Kristalle, welche in Glas eingebettet sind, abscheiden. — Aus MgO und B_2O_3 bildet sich $3MgO, B_2O_3$; bei weiterem Zusatz von B_2O_3 entsteht $2MgO, B_2O_3$; eine dazwischen liegende Verb. scheint nicht zu existieren. — Beim Zusammenschmelzen von CoO und B_2O_3 färbt sich die obere Schicht violett und ist mit feinen Kristallen durchsetzt; aus der unteren Schicht kristallisiert $2CoO,B_2O_3$. Durch Eingießen der unteren Schicht in dünnem Strahle in k. W. entsteht ein tiefviolettschwarzes, klares, amorphes Glas, mit 53.77% CoO und 46.53% B_2O_3, das als eine unter-

kühlte Lsg. von B_2O_3 in $2CoO, B_2O_3$ zu betrachten ist. Außerdem existiert $3CoO,B_2O_3$. — Mit NiO werden die beiden Verbb. $3NiO,B_2O_3$ und $2NiO, B_2O_3$ erhalten. — Mit FeO entstehen zwei Schichten; die obere ist schwarzes trübes Bortrioxydglas, die untere, gleichfalls schwarz und unhomogen, enthält Kristalle, deren Zus. der Formel $2FeO,2Fe_2O_3,3B_2O_3$ sehr nahe kam, und Bortrioxydglas. Bei sehr langem Schmelzen von Fe_2O_3 mit B_2O_3 unter Luftzutritt wird gleichfalls Lsg. erzielt; dabei tritt partielle Reduktion zu FeO ein; am Boden der Schmelze befindet sich nach dem Erkalten eine schwarze Kristallmasse, deren Zus. der aus FeO erhaltenen recht nahe kam. — Beim Auflösen von ZnO in H_3BO_3 resultieren zwei glasige Schichten: die obere ist in W. l., die untere glasklar, blaßblau gefärbt und in verdünnten Säuren ll.; ihre Zus. entsprach fast genau der des Metaborats. Erst bei hoher ZnO-Konz. werden Kristalle erhalten. — Die durch Zusammenschmelzen von CdO und B_2O_3 erhaltenen zwei Schichten erstarren beide glasig. Nach dem Erkalten war die obere trübe, in W. ll. unter Zurücklassung einer minimalen Trübung. Die untere erstarrte als vollkommen klares Glas mit 62.68 % CdO und 37.55 % B_2O_3. Erst bei Ggw. von etwa 63.5 % Cd in der Schmelze werden Kristalle von CdO,B_2O_3 erhalten. — BaO mit mehr als zwei Teilen B_2O_3 zusammengeschmolzen liefert ebenfalls zwei Schichten; die obere ist trübe, in W. klar l., enthielt aber 7.02 % BaO. Die untere Schicht ist glasklar, nicht zur Kristallisation zu bringen und enthielt 63.20 % B_2O_3 und 36.91 % BaO. — CaO und SrO verhalten sich, mit überschüssigem B_2O_3 zusammengeschmolzen, fast gleich. Die oberen Schichten sind nur leicht getrübt und in W. klar l.; sie enthielten aber 0.95 % CaO, bzw. 2.43 % SrO. Die unteren Schichten sind glasklar, werden von verdünnten Säuren sehr schnell gelöst und enthalten 23.93 % CaO und 76.72 % B_2O_3, bzw. 39.37 % SrO und 60.94 % B_2O_3. Durch Erhitzen der glasigen Substanz gelingt es sie zu entglasen; man erhält dabei Kristalle von CaO,B_2O_3, bzw. SrO,B_2O_3. W. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **40**, 225; *C.-B.* **1904** II, 339). — Die ersten Kristallisationen werden bei 0.251 Äqu. BaO bei $920^0 \pm 10^0$ gefunden; bei 1005^0 mit 0.33 Äqu. liegt ein Maximum und ihm entspricht die kristallisierte Verb. BaO,B_2O_3. Weiterer Zusatz bewirkt Fallen der Kurve, bis etwa 0.50 Äqu. bei 750^0 bis 800^0 erreicht sind, einem eutektischen Punkte entsprechend. Von 0.67 Äqu. an steigt die Schmelzkurve weiter. Dieser Konz. entspricht die kristallisierte Verb. $2BaO,B_2O_3$ (F. 1002^0). Andeutungen für die Existenz einer Verb. $3BaO, B_2O_3$ sind nicht zu verkennen. — Mit SrO wird bei 0.167 Äqu. ein Maximum, entsprechend $SrO,2B_2O_3$, gefunden. Bei 965^0 tritt eine zweite Kristallart momentan auf; der eutektische Punkt beider liegt bei 0.21 Äqu. Oxyd. Mit 0.33 Äqu. besteht wieder ein Maximum, der Kristallisationspunkt von SrO,B_2O_3. Bei 980^0 ist der eutektische Punkt zwischen dieser Verb. und der bei $1115^0 \pm 5^0$ kristallisierenden $2SrO,B_2O_3$. Die Frage nach der Existenz des Orthoborates mußte unentschieden bleiben. — Von CaO werden die Verbb. $CaO,2B_2O_3$ (F. etwa 1030^0), CaO,B_2O_3 (F. 1100^0) und $2CaO,B_2O_3$ (F. $1215^0 \pm 5^0$) erhalten. W. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **40**, 337; *C.-B.* **1904** II, 686). — Die obere Schicht der Schmelze mit MnO ist weiß und stark getrübt, die untere Schicht kaffeebraun und ganz klar, in W. unl., aber ll. in verdünnten kochenden Säuren. Sie läßt sich durch Erhitzen entglasen, wird hellbraunrosa und liefert Kristalle von $MnO,2B_2O_3$. Höhere Sauerstoffverbindungen des Mn werden reduziert. — Ce_2O_3 wird schnell unter B. zweier glasiger Schichten gelöst; die obere ist graubraun gefärbt und zerfällt mit W. leicht unter Hinterlassung einer sehr geringen

Menge eines flockigen Rückstandes. Die untere, vollständig klare, schwarzbraun gefärbte Schicht liefert beim Entglasen Ce_2O_3,B_2O_3. Ein Borat des CeO_2 scheint (entgegen HOLM (*Dissertation, München* **1902**)) nicht zu existieren. — Ganz ähnlich verhalten sich die Oxyde von Nd, Pr, La, Sa und Gd.

	Farbe der		Oxydgehalt der unteren Schicht in Gew.-Proz.	Oxydgehalt der durch Entglasung erhaltenen Kristalle	
	unteren Schicht	oberen Schicht		Gew.-Proz.	Äqu.-Proz.
Ce	dunkelbraun	milchig grau	60.45	61.85	25.11
Di	violettrosa	milchig weiß	60.62	62.47	25.08
La	klar, farblos	milchig weiß	60.11	61.2	25.3
Sa	klar, blaßgelb	fast klar, farblos, durchsichtig	62.17		
Gd	klar, blaßgelb	fast klar, farblos, durchsichtig	63.2		

W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, 225; *C.-B.* **1904** II, 399).

Beim Schmelzen mit NaOH oder $Ba(OH)_2$ treibt 1 Mol. B_2O_3 3 Mol., beim Schmelzen mit KOH nur 2 Mol. W. aus: $B_2O_3 + 6NaOH + 2Na_3BO_3 + 3H_2O$. — $B_2O_3 + 4KOH = K_4B_2O_5 + 2H_2O$. BLOXAM (*Chem. Soc. Quart. J.* **14**, (1862) 143; *J. B.* **1861**, 110).

7. *Gegen Halogenide.* — Wirkt auf S_2Cl_2 nicht ein. H. PRINZ (*Ann.* **223**, 355; *J. B.* **1884**, 345). — Bildet beim Erhitzen mit SiO_2-freiem $CaFl_2$ mit oder ohne H_2SO_4 bis zur Weißglut BFl_3 nach: $3CaFl_2 + 7B_2O_3 = 3CaB_4O_7 + 2BFl_3$. GAY-LUSSAC und THÉNARD (*Recherches* **2**, 1; *Ann. Chim.* **69**, (1809) 204; *N. Gehl.* **8**, 485; *Gilb.* **32**, (1809) 1); J. DAVY (*Phil. Trans.* **1812**, 352; *Ann. Chim.* **86**, (1813) 178); FERRARI (*J. Pharm.* **19**, 48); S. G. RAWSON (*Chem. N.* **58**, (1888) 283; *C.-B.* **1889** I, 126). — CaO löst sich in einem Gemische von B_2O_3 und KFl,HFl bei Rotglut; bei Anwendung von 3 Mol. CaO auf je 1 Mol. der beiden anderen Substanzen entsteht $3CaO,B_2O_3$. SrO und BaO verhalten sich fast ebenso wie CaO und geben die Verbb. $3SrO,B_2O_3$ und $3BaO,B_2O_3$; bei Verwendung ungenügender Mengen der Oxyde entstehen Gemische weniger basischer Borate. Das gleiche Verhalten zeigt auch MgO. $MgCl_2$ liefert beim Erhitzen mit B_2O_3 und KFl, HFl Boracit. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **132**, 257; *C.-B.* **1901** I, 607). — Beim Erhitzen von B_2O_3 mit KFl, HFl und CdO entweicht BFl_3, während $3CdO,B_2O_3$, gebildet wird. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **130**, 172; *C.-B.* **1900** I, 454). Ähnlich verhalten sich ZnO, MnO und NiO. L. OUVRARD (*Compt. rend.* **130**, 335; *C.-B.* **1900** I, 582).

Zersetzt selbst bei Weißglut Chloride nicht. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* **2**, 94). — Beim Eintragen einer Michung von CaO und B_2O_3 in geschmolzenes $CaCl_2$ erhält man das Chloroborat $3CaO,B_2O_3,CaCl_2$. H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **99**, 276; *J. B.* **1884**, 382). — Schmilzt man gleiche Gewichtsteile B_2O_3 und $CaCl_2$ zusammen, bis eine homogene Fl. entstanden ist, so erhält man beim Erkalten eine aus feinen Nadeln bestehende, asbestähnliche Masse. Erhöht man die Menge des $CaCl_2$, ohne das Fünffache des angewandten B_2O_3 zu überschreiten, so entwickeln sich diese Nadeln zu langen, feinen Prismen; Nadeln und Prismen haben die Zus. $3CaO.5B_2O_3,CaCl_2$. Die gleiche Verb. entsteht, wenn man dem aus B_2O_3

und $CaCl_2$ bestehendem Gemische CaO, jedoch weniger als 0.25 Mol. auf 1 Mol. B_2O_3 zusetzt. — Wird der Zusatz an CaO auf 0.5 Mol. erhöht, so bilden sich statt der Prismen körnige Kristalle von $3CaO,3B_2O_3,CaCl_2$, die ebenfalls erhalten werden, wenn man B_2O_3 mit der achtfachen Menge $CaCl_2$ schmilzt. — Setzt man dem Gemische von 1 Mol. B_2O_3, 0.5 Mol. CaO und $CaCl_2$ soviel eines Alkalichlorides zu, daß dessen Menge 50% des $CaCl_2$ nicht übersteigt, so erhält man Blättchen von $2CaO,B_2O_3$. Erhöht man die Menge an $CaCl_2$ über 5 Mol. oder setzt man auf 1 Mol. B_2O_3 mehr als 0.5 Mol., jedoch weniger als 3 Mol. CaO zu, so entstehen Kristalle von $3CaO,B_2O_3,CaCl_2$. Erhöht man endlich die Menge des CaO auf 3 Mol., ohne daß das $CaCl_2$ 5 Mol. übersteigt, so bilden sich selbst bei Abwesenheit von Alkalichloriden die Prismen von $3CaO,B_2O_3$. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **141**, 351; *C.-B.* **1905** II, 809). — Beim Erhitzen von molekularen Mengen $CoCl_2$ und B_2O_3 wird $2CoO,B_2O_3$, bei der Verminderung des Gehaltes an B_2O_3 $3CoO,B_2O_3$ erhalten. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **130**, 335; *C.-B.* **1900** I, 582).

Zersetzt KBr in der Glühhitze nicht, außer bei Zutritt von W. und bildet dann HBr und Kaliumborat. Balard (*Ann. Chim. Phys.* **32**, (1826) 337). — Schmilzt man 1 Mol. B_2O_3 mit 2 Mol. $CaBr_2$ zusammen und läßt man die Masse langsam erkalten, so erhält man optisch aktive Nadeln oder Prismen von $3CaO,5B_2O_3,CaBr_2$; die gleiche Verb. bildet sich, wenn man dem Gemische nicht mehr als 0.5 Mol. CaO zusetzt. Erhöht man jedoch die Menge des CaO auf 1 Mol., so kristallisieren durchscheinende, kaum optisch aktive Oktaeder von $3CaO,3B_2O_3,CaBr_2$ aus. Erreicht die Menge des CaO 2 Mol. auf 1 Mol. B_2O_3 und 2 Mol. $CaBr_2$, so erhält man Prismen von $2CaO,B_2O_3$, das ebenfalls entsteht, wenn bei gleichbleibender Menge des CaO und B_2O_3 diejenige des $CaBr_2$ auf 6 bis 8 Mol. steigt. Bei einem Verhältnisse von 3 Mol. CaO auf 1 Mol. B_2O_3 kristallisiert $3CaO,B_2O_3$ aus. Ein dem $3CaO,B_2O_3,CaCl_2$ entsprechendes Bromborat läßt sich auf keine Weise erhalten. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1022; *C.-B.* **1906** Ia, 319).

Zersetzt beim Schmelzpunkt Jodide bei Ggw. von Luft. Schönbein (*Pogg.* 78, 513; *J. B.* **1849**, 252). — KJ ist ohne Einwirkung. H. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 407; *J. B.* **1880**, 233). — Bei den ergebnislos verlaufenen Versuchen, Jodborate darzustellen, waren $2CaO,B_2O_3$ bzw. $3CaO,B_2O_3$ die einzigen Reaktionsprodukte. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1022; *C.-B.* **1906** Ia, 319).

8. *Gegen Kaliumcyanid.* — Durch Glühen mit KCN wird B_2O_3 in Bornitrid umgewandelt. Balmain (*Phil. Mag. J.* **21**, (1842) 170; **22**, (1843) 467; **23**, (1843) 71; **24**, (1844) 191; *Berzel. J. B.* **24**, (1845) 81 u. 187; **25**, (1846) 87).

9. *Gegen Oxysalze.* — Treibt in der Hitze aus Seleniten SeO_2 aus. Berzelius. — Verhält sich beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten wie SiO_2, indem es nach: $B_2O_3 + nK_2CO_3 = KO-B\langle{}^{O}_{O}\rangle B.OK + (n-1)K_2CO_3$ reagiert. K. Zulkowski (*Chem. Ind.* **23**, 108; *C.-B.* **1900** I, 1041). — $CaCO_3$ löst sich bei Rotglut in einem Gemische aus B_2O_3 und KFl,HFl; bei Anwendung einer genügenden Menge $CaCO_3$ erhält man ein gut charakterisiertes Prod. von der Zus. $3CaO,B_2O_3$. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **132**, 257; *C.-B.* **1901** I, 607). — Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Cs_2CO_3 und Rb_2CO_3 lösen sich in geschmolzenem B_2O_3 in allen Verhältnissen bis zur Sättigung leicht auf und liefern ebenso wie Tl_2CO_3 durchsichtige Gläser, welche nur bei Anwendung

sehr großer Alkalimengen undurchsichtig werden. C. H. Burgess u. A. Holt jun. (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 221; *C.-B.* **1904** I, 76).

10. *Gegen organische Verbindungen.* — Beim Erhitzen von B_2O_3 mit Alkoholen auf 120° bilden sich leicht die dreibasischen Ester. H. Schiff u. E. Bechi (*Compt. rend.* **61**, (1865) 697; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 372; *J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 182; *C.-B.* **1866**, 24; *J. B.* **1865**, 462). S. dagegen Ebelmen (*Berzel. J. B.* **25**, (1846) 751; **27**, (1848) 506). — Eine Lsg. von B_2O_3 in absol. A. absorbiert eine reichliche Menge von HCl-Gas unter B. einer ölartigen, rauchenden Fl. von der konstanten Zus. $3B_2O_3,3HCl,5C_2H_5OH$ (gef. 25.41% Cl, 27.65% C, 7.72% H; ber. 24.42% Cl, 27.52% C und 7.56% H); das Prod. zerfällt durch W. in A., H_3BO_3 und HCl und entwickelt beim Erhitzen reichlich HCl. Bei 85° destilliert eine auch bei der Einw. von HCl auf B_2O_3 bei Ggw. von Ae. entstehende Verb. $BCl_3,5CH_3.O.CH_3,9H_2O$ (gef. 27.88% Cl, 30.92% C, 8.60% H; ber. 27.91% Cl, 30.23% C und 8.8% H) über. J. Nicklès (*Compt. rend.* **60**, 800; *Instit.* **1865**, 121; *Bull. soc. chim.* [2] **4**, 189; *J. prakt. Chem.* **95**, 445; *C.-B.* **1865**, 670; *J. B.* **1865**, 126). — Destilliert man eine mit HBr gesättigte alkohol. Lsg. von B_2O_3, so entspricht der bei 115° übergehende Anteil der Zus. $BBr_3,13CH_3.O.CH_3,16H_2O$ (gef. 27.36% Br, 35.70 bzw. 35.84% C, 9.50% H; ber. 27.36% Br, 35.70% C, 9.24% H). J. Nicklès. — Löst sich in siedendem Essigsäureanhydrid zu einem Syrup, der zu einer glasigen Masse erstarrt, sich beim Erhitzen unter Verflüchtigung von CH_3COOH zersetzt und durch W. unter B. von CH_3COOH und H_3BO_3 zerlegt wird. Schützenberger (*Compt. rend.* **53**, (1861) 538; *C.-B.* **1862**, 207; *J. B.* **1861**, 438). Erwärmt man B_2O_3 mit 3 Mol. $(CH_3CO)_2O$ auf dem Wasserbade, so entsteht $B(O.CO.CH_3)_2$. A. Pictet u. A. Geleznoff (*Ber.* **36**, 2219; *C.-B.* **1903** II, 420). — B_2O_3 liefert beim Erhitzen im Dampfe von CS_2, aber nur bei Ggw. von Kohle, B_2S_3. Fremy (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, 312; *J. B.* **1853**, 301). — Durch Glühen mit Harnstoff wird B_2O_3 in Bornitrid ungewandelt. Darmstadt (*Ann.* **151**, 255; *J. B.* **1869**, 239). — Wird durch ein Gemenge von CO und Cl nicht angegriffen. H. Quantin (*Compt. rend.* **104**, 233; *J. B.* **1887**, 381). — Wird durch CCl_4 nicht verändert. L. Meyer u. R. Wilkens (*Ber.* **20**, 681; *J. B.* **1887**, 379); H. Quantin (*Compt. rend.* **104**, 223; *J. B.* **1887**, 381). — Einw. auf Glycerin: A. Wohl u. C. Neuberg (*Ber.* **32**, 1352; *C.-B.* **1899** I, 1272); G. Lockemann u. O. Liesche (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, 474; *C.-B.* **1905** II, 303). — Einw. auf Butyronpinakon: K. Zumpfe (*Monatsh.* **25**, 124; *C.-B.* **1904** I, 717).

F. Verwendung. — Durch Hinzufügen von einigen % B_2O_3 zum böhmischen Schleifglas ist es möglich, die Unschmelzbarkeit desselben in Öfen mit Steinkohlenfeuer und bedeckten Häfen zu überwinden. Maës (*Compt. rend.* **29**, 452; *Dingl.* **114**, 276; *J. B.* **1849**, 649).

	Berechnet von Berzelius	Berzelius	H. Davy	Gay-Lussac u. Thénard ungefähr
2B	31.22	31.1896	33 bis 36	33
3O	68.78	68.8104	67 „ 64	67
B_2O_3	100.00	100.0000	100 „ 100	100

BOR, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Borsäurehydrate.

Ältere Literatur.

Wöhler u. H. Sainte-Claire Deville. *Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 63.
Merz. *J. prakt. Chem.* **99**, 179; *J. B.* **1866**, 111.
Sartorius v. Waltershausen. *Über die vulk. Gest. in Sizilien u. Island. Göttingen*, **1853**.
Bowring. *N. Edinb. Phil. J.* **28**, 85; *Ann.* **34**, (1840) 350.
Payen. *Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 247.
Thomson. *Repert.* **68**, 382.

KIRWAN. *Phys.-Chem. Schriften.*
H. ROSE (*Pogg.* **19**, (1830) 158; **86**, (1852) 465 u. 561; **87**, (1852) 1; *Ber. Berl. Akad.* **1852**, 462 u. 536; *Ann.* **84**, (1852) 216 u. 218; *J. prakt. Chem.* **57**, (1852) 271; *Pharm. C.-B.* **1852**, 673 u. 881; *Instit.* **1852**, 405; *J. B.* **1852**, 312.

Übersicht: A. $8B_2O_3,H_2O$, S. 414. — B. $3B_2O_3,H_2O$, S. 414. — C. $2B_2O_3,H_2O$, S. 414. — D. $2B_2O_3,3H_2O$. S. 414. — E. B_2O_3,H_2O, S. 414. — F. $B_2O_3,2H_2O$, S 415. — G. $B_2O_3,3H_2O$, (Spezialübersicht im Text), S. 415.

A. $H_2B_{16}O_{25}$ bzw. $8B_2O_3,H_2O$. — Durch Erhitzen von H_3BO_3 auf 270°. Glühverlust: gef. 2.8 bis 3.1%; ber. 3.11%. MERZ.

B. $H_2B_6O_{10}$ bzw. $3B_2O_3,H_2O$. — Bei einwöchentlichem Erhitzen von H_3BO_3 auf 140°. — Spaltet sich beim Erhitzen in H_2O und B_2O_3. A. ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 350; *J. B.* **1874**, 231).

C. $H_2B_4O_7$ bzw. $2B_2O_3,H_2O$. — Durch anhaltendes Erhitzen von H_3BO_3 auf 140°, MERZ; L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER (*Z. physik. Chem.* **20**, 547; *C.-B.* **1869** II, 882); F. W. SKIRROW (*Z. physik. Chem.* **37**, 84; *C.-B.* **1901** I, 1306), auf 160° im trockenen Luftstrom, ERELMEN u. BOUQUET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **17**, (1846) 63), durch einwöchentliches Erhitzen von H_3BO_3 auf 100°. ATTERBEBG. — Glasig geschmolzene, brüchige Masse. EBELMAN u. BOUQUET. — Verwandelt sich beim Auflösen in W. sofort in H_3BO_3. L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER. — Läßt sich als das zweite Anhydrid der Tetraborsäure $H_6B_4O_9$ betrachten: $H_6B_4O_9 - 2H_2O = H_2B_4O_7$. — Der entwässerte Borax $Na_2B_4O_7$ ist das Natriumsalz dieser Säure. KRAUT. — Glühverlust: ber. 11.39%, gef. 12.86%, EBELMAN u. BOUQUET, 11.44% (bei zwei- bis sechsstündigem Erhitzen auf 160° bis 180°: 9.61 bis 12.28%). MERZ. — Hat die Formel (HO)B<O,O>B—O—B<O,O>B(OH). K. ZULKOWSKI (*Chem. Ind.* **23**, 108; *C.-B.* **1900** I, 1043).

D. $H_6B_4O_9$ bzw. $2B_2O_3,3H_2O$. — Wird erhalten, wenn H_3BO_3 beträchtlich über 100° erhitzt wird, wobei sie die Hälfte des W. verliert. — Glühverlust: ber. 27.83%, gef. 28.12%. BERZELIUS (*Schw.* **23**, (1818) 161). — MERZ bezweifelt die Existenz dieses Hydrats. — Würde, falls es wirklich eine bestimmte Verb. bildet, einer Tetraborsäure $(HO)_2B.O.B(OH).O.B(OH).O.B(OH)_2$ entsprechen. Das durch Zusammenschmelzen von Borax mit Na_2CO_3 entstehende Salz, bei dessen B. nach ARFVEDSON 2 Mol. CO_2 ausgetrieben werden, läßt sich als das Salz dieser Säure, *Natriumtetraborat*, betrachten. $Na_2B_4O_7 + 2Na_2CO_3 = 2CO_2 + Na_6B_4O_9$. KRAUT.

E. HBO_2 bzw. OB(OH) oder B_2O_3,H_2O. *Metaborsäure* (*Erstes Anhydrid der Borsäure*). — 1. Man trocknet H_3BO_3 bei 100°, SCHAFFGOTSCH (*Pogg.* **107**, 427; *J. B.* **1859**, 661); BLOXAM (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, (1860) 177; *J. B.* **1859**, 71); MERZ; H. LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 42; *C.-B.* **1890** I, 306); L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER; F. W. SKIRROW, bei 80°. A. ATTERBERG. — Nach O. HEHNER (*Analyst* **16**, 141; *C.-B.* **1891** II, 503) verliert H_3BO_3 bei 100° nicht 2/3 seines W., sondern verdampft als solche. — 2. Man verflüchtigt Borsäure im Wasserdampfstrome bei 150°: dort, wo sich die Wasserdämpfe kondensieren, setzen sich Kristalle von HBO_2 ab. P. TCHIJEWSKI (*Arch. Phys. nat.* [3] **12**, 146; *J. B.* **1884**, 13). — In dem Momente der B. von HBO_2 wird die Dampfspannung Null, bzw. so klein, daß sie nicht mehr bestimmt werden kann. — Ist auch bei höherer Temp. als 100° beständig und verwandelt sich bei 200° in eine viskose, fl. Masse, die eine merkliche, aber nicht meßbare Dampfspannung besitzt und bei längerem Aufbewahren Kristalle nur spurenweise liefert. H. LESCOEUR. — Verwandelt sich beim Auflösen in W. sofort in H_3BO_3. L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER. — Da Borax und Natriummetaborat in ihrem Leitungsvermögen übereinstimmen, ist die Metaborsäure als zweibasisch aufzufassen. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **1**, 529; *J. B.* **1887**, 314). Das anormale Wachsen der Leitfähigkeit ist einer Hydrolyse zuzuschreiben, die Formeln der Metaborate sind also XBO_2.

MÜLLER (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 756; *C.-B.* **1896** II, 335). — Hat die Formel $(HO)B\langle^{O}_{O}\rangle B(OH)$. K. ZULKOWSKI.

	Berechnet von P. TCHIJEWSKI	SCHAFFGOTSCH (Mittel)		MERZ		P. TCHIJEWSKI	
B_2O_2	79.55	78.99				78.88	81.00
H_2O	20.45	21.02	21.25	21.24	21.30	21.12	19.00
	100.00	100.00				100.00	100.00

F. HBO_2,H_3BO_3 *bzw.* $B_2O_3,2H_2O$. — Borsäure geht mit W. eine flüchtige Verb. ein, welche beim Abkühlen Kristalle von HBO_2,H_3BO_3 absetzt. Auch die Kristalle von H_3BO_3,HBO_2 verflüchtigen sich im Wasserdampf. P. TCHIJEWSKY (*Arch. phys. nat.* [3] **12**, 120; *J. B.* **1884**, 13).

G. H_3BO_3 bzw. $B_2O_3,3H_2O$. Orthoborsäure. — *Kristallisierte Borsäure, Borsäurehydrat.* — *Übersicht*: a) Vorkommen, S. 415. — b) Bildung, S. 415. — c) Darstellung, S. 415. — d) Reinigung, S. 417. — e) Physikalische Eigenschaften, S. 418. — f) Chemisches Verhalten, S. 426. — g) Höheres Hydrat, S. 429. — h) Konstitution, S. 429. — i) Borate, S. 430. — k) Physiologisches Verhalten der H_3BO_3 und der Borate, S. 433. — l) Verwendung von H_3BO_3 und Boraten, S. 433. — m) Analytisches, S. 434.

a) *Vorkommen.* — Siehe S. 403.

b) *Bildung.* — 1. Bei der Zers. von B_2S_3, BBr_3, BCl_3 und Bornitrid durch W., Wasserdampf oder wss. Alkalilaugen bildet sich H_3BO_3 neben H_2S, HBr, HCl oder NH_3. — SARTORIUS V. WALTERSHAUSEN, WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE und WARINGTON (*Chem. Gaz.* **1854**, 419; *J. prakt. Chem.* **64**, (1855) 438; *J. B.* **1854**, 892) vermuten, daß die B. der im Krater von Volcano und in den Soffioni vorkommende H_3BO_3 auf Zers. von Bornitrid durch Wasserdampf beruhe; nach WARINGTON sollen sich noch Spuren von Bornitrid an der H_3BO_3 und dem NH_4Cl von Volcano finden. — Vgl. hierzu L. DIEULAFAIT (*Compt. rend.* **85**, (1877) 605; **100**, (1885) 1014 u. 1240; *Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, (1877) 318; *J. B.* **1877**, 233; **1885**, 2311), E. BECHI (*Ber.* **11**, 1690; *J. B.* **1878**, 229) und A. D'ACHIARDI (*Z. Kryst.* **2**, 511; *J. B.* **1878**, 1219). — 2. Beim Eintragen von amorphem Bor in schwach erwärmte HNO_3. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Mit konz. HNO_3 tritt die Oxydation unter Feuererscheinung ein. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 296). — 3. Neben Cl und HCl bei der Zers. von $BOCl_3$ durch Wasser (?). C. COUNCLER (*Ber.* **11**, 1108; *J. prakt. Chem.* [2] **18**, 371; *J. B.* **1878**, 230). — 4. $BFl,3HFl$ zerzetzt sich an feuchter Luft außerordentlich schnell in HFl und H_3BO_3. FR. LANDOLPH (*Compt. rend.* **86**, 803; *J. B.* **1878**, 230. — 5. Bei der Einw. von BH_3 auf wss. $KMnO_4$. F. JONES u. R. L. TAYLOR (*J. Chem. Soc.* **39**, 216; *Ber.* **14**, 1397; *J. B.* **1881**, 200). — 6. Fein verteiltes, vollkommen ausgewaschenes amorphes Bor, welches, zwischen zusammengefaltetem Filtrierpapier liegend, längere Zeit (8 bis 10 Tage) der Luft ausgesetzt ist, zeigt sich u. Mk. von schuppigen, perlmutterglänzenden Kriställchen von H_3BO_3 durchsetzt. B. REINITZER (*Ber. Wien. Akad.* **82**, (1880) II, 736; *Monatsh.* **1**, (1880) 798; *J. B.* **1881**, 1176). — 7. Leitet man die beim Erhitzen von H_3BO_3 entstehenden Wasserdämpfe durch H_3BO_3 enthaltende und auf 110° erhitzte Röhren, so setzen sich da, wo sich jene kondensieren, Kristalle von H_3BO_3 ab. (Vgl. auch bei E) und F)). TCHIJEWSKY (*Bull. soc. chim.* [2] **42**, 324; *J. B.* **1884**, 372). — 8. B_2O_3 zieht außerordentlich begierig W. an; eine Probe nahm über W. unter einer Glocke in vier Tagen 75.1 % W. auf, ber. für H_3BO_3 77.0 %. R. LORENZ (*Ann.* **247**, 232; *Ber.* **21**, Ref. 701; *J. B.* **1888**, 83).

c) *Darstellung.* — 1. Das W. der Lagunen von Monte Cerboli liefert beim Verdunsten durch die Hitze der aus dem Boden aufsteigenden Dämpfe die im großen bereitete *toskanische Borsäure.* BOWRING; PAYEN; THOMSON. — Man läßt die Soffioni in sogenannten Lagonen gurgeln, wobei das W. H_3BO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ aufnimmt; wird das W. über 70° warm, so geht H_3BO_3 unabsorbiert hindurch; 65° ist für die Absorption die günstigste Temp. In Pfannen von Bleiblech, welche durch Soffionendampf geheizt werden, etwas (2° bis 3°) geneigt liegen und auf ihrem Boden treppenartig

eingerichtet sind, so daß das W. von einer Stufe zur anderen herunterfließt, wird das W. auf seinen Sättigungspunkt verdampft. Auf einem Pfannensystem von 100 m Länge kann man so in 24 Stunden 100000 Liter verdampfen. Das W. scheidet dabei zunächst $CaSO_4,2H_2O$, solches, welches an Mg reich ist, auch wohl $(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$ aus. Man läßt dann die konz. Lsg. drei bis fünf Tage in den mit Bleiblech ausgeschlagenen Kristallisierkästen stehen, zieht hierauf die Mutterlauge ab und trocknet die durch Abtropfen möglichst gereinigte H_3BO_3 in Trockenräumen, welche mit Soffionendampf geheizt sind. C. M. Kurtz (*Dingl.* **212**, 493; *J. B.* **1874**, 1108). Le Neve Foster (*Pharm. J. Trans.* [3] **5**, 343; *J. B.* **1874**, 1110). — S. auch Literatur auf S. 417. — 2. Die Lsg. von 1 T. Borax und 4 T. kochendem W. wird mit $^1/_3$ T. konz. H_2SO_4 versetzt; beim Erkalten schießt H_3BO_3 an; durch weiteres Abdampfen und Abkühlen der Fl. erhält man noch mehr. — Früher stellte man die H_3BO_3 durch Sublimation dar, z. B. durch Erhitzen eines Gemenges von 16 T. Borax, 2 T. H_2O und 5 T. konz. H_2SO_4 in einer Retorte bis zum Glühen. Der gepulverte Rückstand wurde wiederholt mit W. befeuchtet und wieder geglüht. Die Ausbeute war viel geringer. — Man kann die Fl. auch zur Trockne abdampfen und die H_3BO_3 mit h. A. ausziehen. Meissner (*N. Tr.* **1** II, 460). — Wackenroder (*Arch. Pharm.* **21**, 313) zieht HCl der H_2SO_4 vor, weil sich letztere der ausgeschiedenen H_3BO_3 fester anhängt. — Reichardt (*Z. Pharm.* **1858**, 1, 17; *J. B.* **1858**, 71) versetzt die Lsg. des Borax mit überschüssiger HCl, dampft bei 100° zur Trockne und zieht das NaCl mit möglichst wenig W. aus. — 3. *Technische Darstellung:* Als Ausgangsmaterialien zur Darst. von H_3BO_3 werden verwendet: 1. natürlich vorkommende H_3BO_3; 2. natürlich vorkommender Borax (Tinkal); 3. Boronatrocalcit (Chilenischer Borkalk); 4. Pandermit aus Kleinasien (Türkischer Boracit) und 5. Staßfurtit (Staßfurter Boracit). Scheuer (*Z. angew. Chem.* **1892**, 241; *C.-B.* **1892** I, 971). α) Aus Ascotan-boronatrocalcit wird viel H_3BO_3 durch Zers. mit HCl, auch mit H_2SO_4 gewonnen; vermutlich in gleicher Weise aus Pandermit. Bei Staßfurtit bevorzugt man die Zers. durch H_2SO_4. Scheuer. — β) B_2O_3 enthaltende Mineralien, wie z. B. Boronatrocalcit, werden fein gemahlen und mit W. angerührt; durch dieses Gemisch drückt man CO_2 oder CO_2 enthaltende Gasgemenge (Rauchgase, Kalkofengase), wobei der anfangs dickliche Brei sich in eine Fl. verwandelt, aus welcher ein sich schnell absetzender Nd. ausfällt; dieser besteht aus $CaCO_3$, während in der Lsg. saures Borat enthalten ist. Man scheidet die H_3BO_3 aus der filtrierten Lsg. durch Mineralsäuren ab. Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart u. Schulz (*D. R.-P.* 71310, (1892); *Ber.* **27**, Ref. 52; *C.-B.* **1894** I, 64). — Man benutzt CO_2, welches unter dem Spiegel der das Borat enthaltenden Fl. durch Verbrennung von z. B. mit der zur vollkommenen Verbrennung erforderlichen Menge Luft oder O gemischten Kohlenwasserstoffen, z. B. Leuchtgas, erzeugt wird, so daß die hierbei erzeugte Wärme für die Behandlung mit CO_2 selbst direkt nutzbar gemacht wird. Das Kohlenwassersauerstoffgemenge verbrennt in von oben in die betr. Fl. eingetauchten Brennern, an welche nach unten weiter eine Glocke angeschlossen ist, in welcher die Verbrennung stattfindet und aus welcher das CO_2 in die Fl. entweicht. The Smethurst Furnace & Ore Treatment Syndicate Limited (*D. R.-P.* 145187 (1902); *C.-B.* **1903** II, 972). — Statt das Aufschließen mit CO_2 zu bewirken, kann man auch SO_2 verwenden, ebensogut Alkali- oder Erdalkalibisulfite. Chem. Fabrik Bettenhausen, Marquart u. Schulz (*D. R.-P.* 72012 (1892); *C.-B.* **1894** I, 486; *D. R.-P.* 81886 (1894); *C.-B.* **1895** II, 671). — γ) H_3BO_3 oder Borax lassen sich aus Calciumborat enthaltenden Mineralien durch Aufschließen mit HFl bzw. mit HFl und Fluoriden nach: $Na_2O,2B_2O_3 + 2CaO,B_2O_3 + 4HFl = 2CaFl_2 + Na_2O,2B_2O_3 + 3B_2O_3 + 2H_2O$ erhalten. Schuster u. Wilhelmy (*D. R.-P.* 94050 (1897); *C.-B.* **1897** II, 1085). — δ) Calciumborat enthaltende Rohstoffe werden entweder mit $SiFl_4$ oder H_2SiFl_6, bzw. Na_2SiFl_6 behandelt, wobei H_3BO_3, $CaFl_2$ und SiO_2 entstehen. Ist neben Calciumborat auch noch, wie z. B. im Boronatrocalcit, Natriumborat enthalten, so wird auch dieses in H_3BO_3 zersetzt, vorausgesetzt, daß genügend $SiFl_4$ oder H_2SiFl_6 zugegen ist; anderenfalls verbindet sich die aus dem Calciumborat freigemachte H_3BO_3 mit dem vorhandenen Natriumborat zu Natriumpolyborat, aus dem dann

in bekannter Weise mittels Na_2CO_3 Borax dargestellt werden kann. Die Rkk. verlaufen nach: I. $2CaB_4O_7 + SiFl_4 = 4B_2O_3 + 2CaFl_2 + SiO_2$. II. $3CaB_4O_7 + H_2SiFl_6 + 19H_2O = 12H_3BO_3 + 3CaFl_2 + Si(OH)_4$. III. a) $3CaB_4O_7 + Na_2SiFl_6 + 4H_2O = Na_2H_4B_{12}O_{21} + 3CaFl_2 + Si(OH)_4$. b) $Na_2H_4B_{12}O_{21} + 2Na_2CO_3 = 3Na_2B_4O_7 + 2CO_2 + 2H_2O$. — Das $SiFl_4$ wird in geeigneter Weise über das fein gemahlene Rohmaterial geleitet und die entstehende H_3BO_3 entweder als solche oder, gegebenenfalls, als Polyborat durch Auslaugen bzw. Auskochen und Filtrieren von dem Rückstande getrennt. Bei Anwendung von H_2SiFl_6 wird diese in geeigneter Menge und passender Konz. mit dem gemahlenen Calciumborate angemengt und alsdann das Gemisch zur vollständigen Ausführung der Rk. gekocht. Soll endlich Na_2SiFl_6 zur Zers. benutzt werden, so wird dieses mit den gemahlenen Rohstoffen gut gemischt und das Gemenge entweder erst geglüht und dann ausgekocht oder mit W. angerührt und direkt gekocht. Die weitere Behandlung, Trennung von $CaFl_2$ usw., erfolgt wie oben. Sämtliche Rkk. führen leicht eine vollständige Umsetzung herbei. Gegenüber HFl oder NaFl bieten die genannten Stoffe besonders den Vorteil einer wesentlich größeren Billigkeit. RICKMANN u. RAPPE (*D. R.-P.* 96196 (1897); *C.-B.* **1898** I, 1181). — ε) Um H_3BO_3 durch Zers. von natürlich vorkommenden calcinierten Boraten mittels Lsgg. von NH_4Cl zu gewinnen, werden aus den gemischten Lsgg. während des Kochens Flüssigkeitsmengen herausgenommen und für sich auf H_3BO_3 verarbeitet, worauf die restierenden Mutterlaugen dem Betriebe wieder zugeführt werden. Durch diese Maßregel wird der ungestörte Verlauf der Rk. im Sinne der Zerlegung der Borate durch NH_4Cl gesichert und andererseits die Umkehrung der Rk. durch Einw. der H_3BO_3 auf die entstandenen chlorhaltigen Laugen verhindert. CHENAL DOUILHET u. Co. (*D. R. P.* 110421 (1899); *C.-B.* **1900** II, 228). — ζ) Unreines (Calcium- oder Magnesium-) Borat wird fein pulverisiert, in W. (275 g auf 1 Liter W.) suspendiert und in die Mischung bei 60° bis 80° Cl eingeleitet, wobei sich Chloride und Chlorate bilden, während die H_3BO_3 freigemacht wird und in Lsg. geht. Beim Abkühlen auf etwa 15° bis 20° scheidet sie sich aus der Lsg. aus und wird durch Umkristallisieren gereinigt. Die Mutterlauge kann zur Herstellung einer neuen Boratemulsionsmenge dienen und wird nach der Abscheidung der zweiten Menge H_3BO_3 auf Chlorat verarbeitet. Die Abscheidung der H_3BO_3 kann auch durch Abkühlen der Lsg. auf —10° bewirkt werden. Der Prozeß verläuft z. B. nach: $3(Ca_2B_4O_8, 3H_2O) + 6Cl_2 + 9H_2O = 12H_3BO_3 + 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$. CHARLES CLIFTON MOORE (*D. R.-P.* 118073 (1900); *C.-B.* **1901** I, 547). — η) Die in den Mutterlaugen von der Gewinnung der H_3BO_3 verbleibenden Reste derselben, welche man bisher wegen ihrer kostspieligen und verlustreichen Gewinnung verloren gab, werden durch Ausschütteln mit Ae., Essigäther oder $CHCl_3$ gewonnen. A. PARTHEIL u. J. ROSE (*D. R.-P.* 136181 (1901); *C.-B.* **1902** II, 1286).

Gewinnung von H_3BO_3 aus dem W. des Sees von Monterotondo in Toskana: DURVAL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 363; *J. B.* **1856**, 789); CASANTI (*Cimento* **3**, 111; *J. B.* **1856**, 789). — Geschichtliche Notizen über die Gewinnung der H_3BO_3: HENKEL (*Arch. Pharm.* [2] **137**, 57; *J. B.* **1869**, 1198). — Bericht über die Fabrikation in Toskana: K. KURZ (HOFMANN, *Entw. d. chem. Industrie* 1. Abt., 343; *Monit. scient.* [3] **6**, 1236; *J. B.* **1876**, 1089); LE NEVE FOSTER (*Arch. Pharm.* [3] **9**, 430; *J. B.* **1876**, 1091); A. FRANK (*Z. angew. Chem.* **20**, 258; *C.-B.* **1907** I, 851). — Die Borsäurewerke von Larderelo bei Volterra in Italien: WM. P. MASON (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 538; *C.-B.* **1894** II, 513). — Die Industrie der H_3BO_3 und des Borax: E. CAPELLE (*Revue gén. de Chim. pure et appl.* **6**, 188; *C.-B.* **1903** I, 1320).

d) *Reinigung.* — Die Säure wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus h. W. von anhängenden Verunreinigungen, besonders Na_2SO_4, gereinigt. — Die natürlich vorkommende toskanische H_3BO_3 wird aus h. W. mit Hilfe von Tierkohle um-

kristallisiert und enthält dann meist 99.5% H_3BO_3. SCHEUER. — Reinigung der H_3BO_3 durch Erhitzen mit HNO_3 oder $NaNO_3$: CLOUET (*Dingl.* **142**, 395; *J. B.* **1856**, 789).

Die käufliche Säure enthält 14 bis 24% fremde Stoffe, namentlich NH_3 (bis zu 3.18%. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 72)), $(NH_4)_2SO_4$, freie H_2SO_4, SiO_2, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ und $Al_2(SO_4)_3$. WITTSTEIN (*Repert.* **72**, 145). — Sie enthält 80.1 bis 86.1% H_2BO_3. VOHL (*Dingl.* **182**, 173; *J. B.* **1866**, 845).

e) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Der kristallisierten Verbindung.* — Schießt beim Erkalten der h. wss. Lsg. in weißen, schuppigen, schwach perlglänzenden, durchscheinenden, biegsamen, fettig anzufühlenden, sechsseitigen Blättern an, die bei Verunreinigung mit H_2SO_4 oder mit fettiger Materie viel größer ausfallen. — Triklin, pinakoidal. — a:b:c = 1.7239:1:0.9228. HAUSHOFER (*Z. Kryst.* **9**, (1884) 77). — $\alpha = 92^0 30'$, $\beta = 104^0 25'$, $\gamma = 89^0 49'$. — Aus wss. Lsg. bei schneller Kristallisation sehr dünne Täfelchen nach (001), bei sehr langsamer Verdunstung dickere Kristalle mit c{001}, p{110}, q{1$\bar{1}$0}, a{100}, v{111}, ε{1$\bar{1}$1}, r{101}, n{11$\bar{1}$}, o{1$\bar{1}\bar{1}$}, s{10$\bar{1}$}, untergeordnet b{010}. GROTH (*Chem. Kryst.* I, (1906) 121). — D'ACHIARDI (*Ann. d. Univ. Tosc. Pisa* **23**, (1900) 1; *Z. Kryst.* **25**, (1896) 519) fand in den Proben der raffinierten H_3BO_3 der Fabrik zu Larderello zwei mm lange, pseudohexagonale Prismen der Kombination {100}, {110}, {1$\bar{1}$0} und {001}. — Häufig Zwillinge mit [001] als Zwillingsachse, (100) oder (110) als Verwachsungsfläche. GROTH. — Vgl. ferner MILLER (*Pogg.* **23**, (1831) 558), DES CLOIZEAUX (*Manuel d. minéralogie, Paris* **2**, (1874) 1). — Spaltbarkeit nach c{001} sehr vollkommen. — Doppelbrechung negativ, ziemlich stark. Ebene der optischen Achsen fast genau senkrecht zu c{001} und nahe parallel der b-Achse. 1. Mittellinie nahe ⊥{001}; 2. E = 10° bis 12°; Dispersion unmerklich. DES CLOIZEAUX; GROTH. — Nach KENNGOTT (*Ber. Wien. Akad.* **12**, (1854) 26; *J. B.* **1854**, 815) monoklin.

Spezifisches Gewicht.

D.	t	Beobachter
1.479		KIRWAN.
1.4347	15°	STOLBA (*J. prakt. Chem.* **90**, (1863) 457; *C.-B.* **1864**, 640; *J. B.* **1863**, 667).
1.493	20.5°	FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **77**, (1873) 577; *J. B.* **1872**, 76).
1.5463	0°	A. DITTE (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1069; *Ann. Chim. Phys.* [5] **13**, (1878) 67; *J. B.* **1877**, 234).
1.5172	12°	
1.5128	14°	
1.4165	60°	
1.3828	80°	

Berechnet unter der Annahme, daß H_3BO_3 aus B_2O_3 und festem W. zusammengesetzt sei: 1.3003. A. DITTE.

Bildungswärme: Ber. 6300 cal., gef. 6208 cal. A. DITTE. — $B_2O_3 + 3H_2O$ (fl.) = $B_2O_3,3H_2O$ (krist.) .... + 16800 cal.; $B_2O_3 + 3H_2O$ (fest) = $B_2O_3,3H_2O$ (krist.) .... + 12600 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **87**, 573; *C.-B.* **1878**, 780; *J. B.* **1878**, 92). 1 Äquivalent absorbiert 3187 cal., um eine nahezu gesättigte Lsg. zu geben; diese, aufs neue mit W. zusammengebracht, absorbiert nur noch 241 cal., A. DITTE; für 1 Mol. in 800 Mol. W.: —10780 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **6**, 710; *J. B.* **1873**, 68). — *Neutralisationswärme*: $2H_3BO_3$,aq. + NaOH,aq. = 129 Kal., H_3BO_3,aq. + NaOH,aq. = 111 Kal., $^1/_2H_3BO_3$,aq. + NaOH,aq. = 100 Kal., $^1/_3H_3BO_3$,aq. + NaOH,aq. = 68 Kal., $^1/_6H_3BO_3$,aq. + NaOH,aq. = 34 Kal., H_3BO_3,aq. + $^1/_2$NaOH,aq. = 64 Kal., H_3BO_3,aq + NaOH,aq. = 111 Kal., H_3BO_3,aq. + 2NaOH,aq = 200 Kal., H_3BO_3,aq. + 3NaOH,aq. = 205 Kal., H_3BO_3,aq. + 6NaOH,aq. = 206 Kal. J. THOMSEN (*Pogg.* **139**, 193; *N. Arch. phys. nat.* **37**, 341; *J. B.* **1870**, 118). — H_3BO_3 (1 Äq. = 70 g B_2O_3 in 4 Liter Fl.) + NH_3 (1 Äq. in 2 Litern) = 8.93 Kal., + NH_3 (zweites Äq.) = 2.62 Kal., + NH_3 (drittes Äq.) = 1.05, in Summa = 12.62 Kal.; H_3BO_3 (obige Fl.) + NH_3 (1 Äq. in 4 Litern) = 8.44 Kal. — H_3BO_3 (1 Äq. in 4 Litern) + $\frac{Na_2O}{2}$ (1 Äq. in 2 Litern) = 11.56 Kal., + $\frac{Na_2O}{2}$ (zweites Äq.) = 8.26 Kal., in Summa 19.82 Kal., + $\frac{Na_2O}{2}$ (drittes Äq.) — 0.17 Kal; H_3BO_3 (obige Fl.) + $\frac{Na_2O}{2}$

(1 Äq. in 4 Litern) = 11.13 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 864; *J. B.* **1871**, 91). — $H_2B_2O_4$,aq. + 2NaOH,aq. = 20010 cal. J. THOMSEN (*Pogg.* **143**, 354 u. 497); *Ber.* **4**, 308 u. 586; *J. B.* **1871**, 106). — *Dissoziationswärme.*: Bei 18.2°: —3860 cal.; bei 16.4°: —4040 cal.; bei 13.6°: —4140 cal. H. VON STEINWEHR (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 198).

Niederste Temp. des Kryogens: —1.5°; Erstarrungstemperatur des Kryohydrates: —0.7°. FR. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **6**, 35; *J. B.* **1878**, 56).

Siedepunktserhöhung nach LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen* (1905) 500):

g anhydrische Substanz in 100 g W.	Siedepunkts-erhöhung	g-Mol. in 1000 g W.	Molekulare Siedepunkts-erhöhung	Beobachter
2.35	0.186°	0.379	0.49°	E. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 227).
5.62	0.45°	0.907	0.50°	E. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 153).
8.03	0.640°	1.294	0.494°	W. LANDSBERGER (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 434 u. 450).
10.92	0.900°	1.761	0.54°	E. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **21**, (1896) 254).
17.27	1.390°	2.785	0.499°	E. BECKMANN (*Z. physik. Chem.* **6**, (1891) 227).
26.50	2.13°	4.27	0.50°	L. KAHLENBERG (*J. Phys. Chem.* **5**, (1901) 378).
36.41	3.01°	5.87	0.51°	

Gefrierpunkt der wss. Lsgg. nach S. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **2**, 495; *J. B.* **1888**, 311):

g Substanz pro 100 ccm	g-Mol. pro Liter	Gefrierpunkt	mol. Erniedrigung	i
0.41	0.066	0.129	1.95	1.03
1.024	0.165	0.318	1.93	1.02
1.706	0.274	0.532	1.93	1.02

Nach L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER:

	Gefrierpunkts-erniedrigung	Mol.-Gew. (ber. 62)	Gefrierpunktserniedrigungen	
v	H_3BO_3	H_3BO_3	HBO_2	$^1/_2 H_2B_4O_7$
4	0.489	59.7	0.490	0.483
6	0.327	59.5	0.326	0.324
8	0.247	59.1	0.243	0.239

Härte: 3. (C = 10). AUERBACH (WINKELMANN, *Handb. d. Physik*, *Breslau*, **1891** I, 316; LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen* (1905) 57). — Elliptische Polarisation, hervorgerufen durch Mischungen von 0.3 g H_3BO_3 und 50 ccm von CS_2, C_6H_6, Pseudocumol, Terpentinöl, Ae., CCl_4, $CHCl_3$ und Petroleum: J. CHAUDIER (*Compt. rend.* **142**, 201; *C.-B.* **1906** Ia, 812).

Verhalten beim Erhitzen. — Die Kristalle verlieren beim Erhitzen auf 70° noch kein Wasser, MERZ, aber $^2/_3$ ihres Wassergehaltes schon bei 100°, wobei eine geringe Menge der Säure mitverdampft; in der Glühhitze verlieren sie das gesamte W. unter starkem Aufschäumen, wobei sich mit den Wasserdämpfen ein Teil der H_3BO_3 verflüchtigt. — Schon durch anhaltendes Erhitzen im Wasserbade läßt sich die H_3BO_3 vollständig verflüchtigen. SCHAFFGOTSCH. — Über das Verhalten von H_3BO_3 beim Erhitzen, vgl. bei den einzelnen Hydraten, S. 414, 415. — Die Menge von H_3BO_3, welche sich mit dem Kristallwasser verflüchtigt, ist sehr groß:

Kristallwasser in 1 g Substanz	g B_2O_3, durch 1 g Kristallwasser verflüchtigt	Kristallwasser in 1 g Substanz	g B_2O_3, durch 1 g Kristallwasser verflüchtigt
0.7808	0.1405	0.2885	0.0896
0.7543	0.1358	0.2780	0.1034
0.7492	0.1449	0.2783	0.1032
0.7544	0.1508		

Diese Erscheinungen werden dadurch erklärlich, daß Borsäure mit W. eine flüchtige Verb. eingeht, die beim Abkühlen Kristalle von $H_3BO_3.HBO_2$ absetzt. (Vgl. S. 415 unter F)). Im übrigen vermehrt sich die Menge der durch Wasserdampf entführten H_3BO_3 mit der Erhöhung der Temp. P. Tchijewski (*Arch. phys. nat.* [3] **12**. 120; *J. B.* **1884**, 13). Die Verflüchtigung von H_3BO_3 ist am größten bei der Verdampfung des Hydratwassers, welches 10 bis 15% an B_2O_3 mitnimmt. Läßt man die Wasserdämpfe durch H_3BO_3 enthaltende und auf 110° bzw. 150° erhitzte Röhren hindurchtreten, so setzen sich da, wo sich die Wasserdämpfe kondensieren, im ersteren Falle Kristalle von H_3BO_3, im zweiten Falle dagegen solche von HBO_2 ab. (Vgl. S. 414, 415). Tchijewski (*Bull. soc. chim.* [2] **42**, 324; *J. B.* **1884**, 372). — H_3BO_3 ist bis zu 100° beständig; sie besitzt eine schwache, aber doch merkliche Dampfspannung, verliert bei 100° langsam an Gewicht und verflüchtigt sich beim Erhitzen mit den Wasserdämpfen in bemerkenswerter Weise. H. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 43; *C.-B.* **1890** I, 306). — Verdampft bei 100° als solche, Otto Hehner (*Analyst* **16**, 141; *C.-B.* **1891** II, 503), geht bei 100° in HBO_2 über und verflüchtigt sich dabei als solche. G. Watson (*Chem. N.* **68**, 199; *C.-B.* **1893** II, 992): L. Kahlenberg u. O. Schreiner; F. W. Skirrow. — Bei 140° entsteht $H_2B_4O_7$. L. Kahlenberg u. O. Schreiner; F. W. Skirrow. — Mit dem entweichenden Kristallwasser verflüchtigt sich stets etwas H_3BO_3, so daß der Gewichtsverlust etwas höher ausfällt, als der ber. Kristallwassergehalt (gef. 29.35%, 30.80%, 29.39% H_2O; ber. für H_3BO_3 : 29.05% H_2O). Von einer vollständigen Verflüchtigung kann aber nicht die Rede sein, außer wenn man, wie Schaffgotsch getan hatte, den Wasserdämpfen Zutritt gestattet. J. A. Rose (*Beiträge zur Kenntnis der Borsäure usw. Dissertation, Erlangen.* **1902**, 14). — Flüchtigkeit: 0.84 (Na_2CO_3 : 1). Bunsen (*Ann.* **111**, (1859) 257; *J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 491; *J. B.* **1859**, 646).

Dissoziationsspannung bei 20°: 2.0. H. Lescoeur (*Compt. rend.* **103**, 1260; *J. B.* **1886**, 152). — Tension von H_3BO_3 nach H. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 43; *C.-B.* **1890** I, 306):

t	20°	43.5°	66°	79°	100°	128°
mm	2	5	16	30	60	242

Tensionsverminderung des W. durch H_3BO_3 bei 100° nach Tammann (*Mém. de l'Acad. Pétersbourg* [7] **35**, No. 9; *J. B.* **1887**, 186; Landolt-Börnstein, *Tabellen*, (1905) 153):

g H_3BO_3	5.25	11.21	13.11	20.01	27.36
mm	10.2	23.1	26.3	41.0	56.1

Dampfdruck nach F. W. Skirrow:

Konz.	21.7	23	42.8	42.3	44	67.5	80.7	96	143	146	152	162	172
Dampfdruck	579.5	580	578	575	577	572	570	571	566	566	564	562	561

Verhalten beim Aufbewahren. — Verliert beim Trocknen im Vakuum über konz. H_2SO_4 nicht an Gewicht. J. A. Rose. — H_3BO_3, gewonnen durch Hydratation von B_2O_3, verlor nach H. Lescoeur bei gewöhnlicher Temp. im Exsikkator über H_2SO_4 an Gewicht und zwar am ersten Tage 0.35%, am zweiten Tage 0.08%, am dritten und vierten Tage 0.00%. Die Tensionen betrugen:

bei + 20°:		
$B_2O_3 + 2.96\ H_2O$	ungefähr	14.5 mm
$B_2O_3 + 2.93\ H_2O$		2.4 mm
$B_2O_3 + 2.92\ H_2O$		2.0 mm
bei + 40°:		
$B_2O_3 + 2.96\ H_2O$	ungefähr	30.0 mm
$B_2O_3 + 2.92\ H_2O$		5.0 mm

bei + 100° im Vakuum:		
$B_2O_3 + 2.96\ H_2O$	ungefähr	285.0 mm
$B_2O_3 + 2.90\ H_2O$		6.3 mm
$B_2O_3 + 2.89\ H_2O$		6.3 mm

Löslichkeit. — Ll. in Wasser. A. Ditte; H. Schiff (*Ann. Suppl.* **5**, (1867) 154). — 1 T. H_3BO_3 löst sich nach Brandes u. Firnhaber (*Br. Arch.* **7**, 50) bei t° in x T. W.:

t°	19°	25°	37.5°	50°	62.5°	75°	87.5°	100°
14.8	25.66	14.88	12.66	10.16	6.12	4.73	3.55	2.97

In 1 Liter W. lösen sich nach A. DITTE bei t° x T. H_3BO_3:

t°	0°	12°	20°	40°	62°	80°	102°
x	19.47	29.20	39.92	69.91	114.16	168.15	291.16

Löslichkeit in W. bei 26°: 0.907 n. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **33**, 355; *C.-B.* **1903** I, 312). — Löslichkeit bei 25° (durch Schütteln von kristallisierter H_3BO_3 mit W. gef.) 0.900 Mol. (durch Abkühlen h. gesättigter Lsg. von H_3BO_3 gef.), 0.902 Mol. Mittel 0.901 Mol. F. AUERBACH (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 353; *C.-B.* **1904** I, 147 u. 495). — Die Löslichkeit von H_3BO_3 in W. variiert mit der Temp. nicht unerheblich; bei 20° ist die Normalität der gesättigten Lsg.: 0.7915, bei 13°: 0.620, bei 25°: 0.8999. W. HERZ u. M. KNOCH (*Z. anorg. Chem.* **41**, 319; *C.-B.* **1904** II, 1183). — Kontraktion des Gesamtvolums beim Auflösen von 1 Aq. H_3BO_3: 6.9 ccm; Wärmeentwicklung dabei: 52274 cal. — Kontraktion während der Kristallbildung: 9.3 ccm; Wärmentwicklung dabei: 70457 cal. FAVRE u. VALSON.

H_3BO_3 erfährt durch Harnstoff, Aceton, Propylalkohol, KCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, Na_2SO_4 eine Erhöhung der Löslichkeit, die im Falle von Elektrolyten um so bedeutender ist, je schwächer die Säure des zugefügten Salzes ist; offenbar findet eine chemische Rk. zwischen H_3BO_3 und dem Salze statt; es ist wahrscheinlich, daß auch in anderen Fällen die Löslichkeitserhöhung auf chemische Rkk. zurückzuführen ist. P. BOGDAN (*Ann. scient. de l'Univ. de Jassy* **2**, 95; *C.-B.* **1903** II, 1).

Löslichkeit von H_3BO_3 in Boraxlösungen bei 25° nach MC. LAUCHLAN (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 371; *C.-B.* **1904** I, 149), vgl. auch F. AUERBACH:

I. Na˙	II. H˙-Titer	III. Borsäurelöslichkeit II — 1	IV. Gesamt-Bor II + 1	V. Gebundenes Bor IV — 0.885	VI. V/I.
0	0.885	0.885	0.885	0	
0.05	1.075	1.025	1.125	0.24	4.8
0.075	1.155	1.08	1.23	0.345	4.6
0.10	1.25	1.15	1.35	0.465	4.65
0.15	1.37	1.22	1.52	0.635	4.2
0.20	1.51	1.31	1.71	0.825	4.1

Man kann sehr konz. Lsgg. von H_3BO_3 herstellen, wenn man zu der kochenden Fl. calciniertes MgO und dann von neuem H_3BO_3 hinzufügt. Die Wirkung des MgO auf H_3BO_3 ist die, daß sich zuerst ein alkal. reagierendes Borat bildet, in dessen Lsg. sich H_3BO_3 leichter auflöst als in W.; der Überschuß der H_3BO_3 erzeugt ein Hexaborat. Eine beständige 10%ige Lsg. kann man aus 10 g H_3BO_3, 1.4 g $MgCO_3$ und 100 g dest. W. bereiten; die Lsg. reagiert sauer und hat D. 1.044. Eine 20%ige Lsg. braucht 3.5 g $MgCO_3$, 100 g W. und 20 g H_3BO_3; ihre D. ist 1.088. Diese Bereitungsweise von konz. H_3BO_3-Lsgg. ist derjenigen durch Mischen von Borax und H_3BO_3-Lsg. vorzuziehen. PUAUX (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 111; *C.-B.* **1892** I, 454).

Borsäure löst sich in Ölen und Alkohol.

Löslichkeit der H_3BO_3 in (homologen einwertigen) Alkoholwassergemischen. (A. in Mol.-% ansteigend) für 25° nach P. MUELLER u. R. ABEGG (*Z. physik. Chem.* **57**, 526; *C.-B.* **1907** I, 447):

	Mol.-%	Borsäure Mol./l Lsg.	Reines Gemisch d_1 25/4	Bors.-gesätt. Gemisch d_2 25/4	d_1 15/4
Reines W.	0.00	0.898	0.9973	1.0168	0.9991
Methyl-alkohol	11.74	0.895			0.9691
	28.64	1.012			0.9340
	36.02	1.098			0.9185
	43.95	1.161			0.9019
	52.31	1.307			0.8842
	100.00	2.900	0.7924	0.8904	0.7960

	Mol.-%	Borsäure Mol./l Lsg.	Reines Gemisch d_1 $^{25}/_4$	Bors.-gesätt. Gemisch d_2 $^{25}/_4$	d_1 $^{15}/_4$
Äthyl-alkohol	8.996	0.829			0.9714
	22.28	0.800			0.9350
	44.46	0.729			0.8789
	55.62	0.700			0.8576
	79.89	0.893			0.8198
	88.10	1.105			0.8089
	99.26	1.527	0.7860	0.8353	0.7947
n-Propyl-alkohol	23.66	0.6437	0.9043	0.9193	
	53.63	0.4569	0.8231	0.8570	
	83.65	0.5776	0.8133	0.8466	
	100.0	0.961	0.8010	0.8297	
i-Butyl-alkohol	0.70	0.884	0.9923	1.0124	
	2.15	0.857	0.9853	0.0038	
	2.18	0.857	0.9855	0.0046	Borsäure-verteilungs-koeffizient = 2.74
	71.4	0.3230	0.8173	0.8351	
	77.1	0.3470	0.8133	0.8220	
	85.6	0.4212	0.8081	0.8195	
	100.0	0.6927	0.7984	0.8172	
i-Amyl-alkohol	0.448	0.883	0.9943	1.0132	
	0.520	0.880	0.9936	1.0125	
	0.525[1]	0.880	0.9931	1.0123	Borsäure verteilungs-koeffizient = 3.35
	67.26[2]	0.2584	0.8232	0.829	
	75.54	0.2722	0.8183	0.8253	
	83.40	0.3190	0.8142	0.8223	
	100.0	0.5703	0.8068	0.8220	

[1]) W. an Amylalkohol gesättigt. [2]) Amylalkohol an W. gesättigt.

Verteilungskoeffizient von H_3BO_3 in Wasser-Amylalkohol bei 25° (Konzz. in Millimol) nach R. Abegg, C. J. J. Fox u. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* **35**, 129; *C.-B.* **1903** II, 10):

W. nach Verteilung w	Amylalkohol nach Verteilung a	Verteilungskoeffizient W.: Amylalkohol
265.8	76.6	3.47
196.5	59.5	3.30
159.6	47.5	3.36
126	37.1	3.40
87.9	33.2	3.32
75.2	22.7	3.31
64.6	19.76	3.27
		Mittel 3.35 = h

Hiernach ist die Konzentration der freien H_3BO_3 in der wss. Schicht (auch bei Ggw. von KFl) 3.35mal so groß als in dem mit ihr im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Amylalkohol.

Konz. in Millimol / Liter nach P. Mueller u. R. Abegg:

	H_3BO_3 in W.		in Amylalkohol		k	
15°	607.2	:	176.4	=	3.44	Mittel: 3.37
	589.3		177.4		3.32	
	589.0		177.1		3.32	
	586.0		173.4		3.38	
	427.4		127.6		3.35	
	425.8		127.0		3.35	
	289.1		48.9		3.41	
	894.0		264.0		3.37	
	372.0		110.0		3.37	
	371.8		110.8		3.36	

	H_3BO_3 in W.		in Amylalkohol		k	
25°	301.2		85.7		3.52	Mittel: 3.34
	180.8		54.0		3.35	
	49.15		15.45		3.18	
	51.04		15.45		3.31	
	26.02		8.05		3.24	
35°	146.3	:	44.27	=	3.31	Mittel: 3.31

100 T. Glycerin von D.[15.5] 1.260 lösen nach D. HOOPER (*Pharm. J.* [3] **13**, 258; *J. B.* **1882**, 256):

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	109°
T. H_3BO_3	20	24	28	33	38	44	50	56	61	67	72

Löslichkeit in Glycerinwassergemischen nach W. HERZ u. M. KNOCH (*Z. anorg. Chem.* **45**, 268; *C.-B.* **1905** II, 94):

% Glycerin	Millimole H_3BO_3	$D.^{25}/_4$ der Lsg.
0	90.1	1.0170
7.15	90.1	1.0379
20.44	90.6	1.0629
31.55	92.9	1.0897
40.95	97.0	1.1130
48.7	103.0	1.1328
69.2	140.2	1.1871
100	390.3	1.2719

Die Verteilung von H_3BO_3 zwischen Glycerin und Amylalkohol steht mit der bekannten Tatsache im Einklange, daß H_3BO_3 mit Glycerin eine Additionsverbindung liefert. W. HERZ u. M. LEWY (*Jahr.-Ber. d. Schles. Ges. f. vaterländ. Kultur* 1906; *Naturw. Sektion* 1; *C.-B.* **1906** Ib, 1728).

Löslichkeit der H_3BO_3 für 25° in Mischungen hydroxylierter Verbindungen mit W. (Hydroxylverbindungen, ansteigend in Mol.-%) nach P. MUELLER u. R. ABEGG:

	Zusatz Mol.-%	Gesamt-borsäure Mol./Liter Lsg.	Löslichkeitszunahme δ gegen W. Borsäure Mol./Liter Lsg.	100x δ : Mol. Zusatz	Reines Gemisch d_1 25/4	Borsäure gesättigtes-Gemisch d_2 25/4	$100(d_2-d_1)$
1. Milchsäure	2.321	1.07	0.172	7.4	1.0252	1.0444	1.92
	6.819	1.61	0.712	10.4	1.0722	1.0986	2.64
	18.77	1.86	0.962	5.1	1.1405	1.1635	2.30
	36.33	2.08	1.182	3.3	1.2023	1.2254	2.31
2. Glycerin	24.64	1.208	0.310	1.3	1.1574	1.1707	1.33
	46.75	2.132	1.234	2.6		1.2260	
	67.71	2.96	2.062	3.1	1.2370	1.2526	1.56
	90.58	3.78	2.882	3.2	1.2531	1.2710	1.79
3. Mannit	0.790	1.007	0.109	14		1.0425	
	0.810	1.015	0.117	14	1.0244	1.0433	1.89
	0.945	1.029	0.131	14	1.0288		
	1.585	1.136	0.238	15	1.0475		
4. Dulcit	0.065	0.8876	—0.010		0.9995	1.0686	1.91
	0.130	0.9078	+0.009		1.0018	1.0212	1.94
	0.260	0.9360	+0.038	14.6	1.0060	1.0260	2.00
Reines W.	0.00	0.898	0		0.9973	1.0168	1.95

Wasserfreier Ae. löst nur Spuren von H_3BO_3. H. SCHIFF. — H_3BO_3 ist in mit W. gesättigtem Ae. nicht gerade ll., immerhin kann aber im Vergleich zu reinem Ae. eine erheblich größere Löslichkeit festgestellt werden. 100 g reiner Ae. lösten im Mittel 0.00775 g, 100 g mit W. gesättigtem Ae. im Mittel 0.2391 g H_3BO_3. Das Teilungsverhältnis zwischen reiner, wss. Lsg. von H_3BO_3 und Ae. ist bei 27° = 1 : 45.37, bei 17° = 1 : 44.62. J. A. ROSE.

Löslichkeit in Aceton nach W. Herz u. M. Knoch (*Z. anorg. Chem.* **41**, 319; *C.-B.* **1904** II, 1183):

W.	Aceton	H_3BO_3	W.	Aceton	H_3BO_3
100	0	79.15	40	60	76.4
80	20	81.71	30	70	67.62
70	30	83.35	20	80	55.05
60	40	82.74	0	100	8.06
50	50	81.61			

L. in Säuren. H. Schiff. — Nach W. Herz (*Z. anorg. Chem.* **34**, 205; *C.-B.* **1903** I, 755) beträgt die Löslichkeit in HNO_3 bei 26°:

H˙ (Norm.)	0.241	1.206	1.607	2.411	5.96	7.38
$B(OH)_3$ (Norm.)	0.818	0.676	0.593	0.567	0.268	0.238

Löst sich, besonders bei erhöhter Temp. in konz. H_2SO_4 in großer Menge zu einer farblosen Masse von terpentinartiger Konsistenz auf, aus der W. z. T. H_3BO_3 fällt. Gmelin; H. Schiff; Merz. Nach W. Herz beträgt die Löslichkeit in H_2SO_4 bei 26°:

H˙ (Norm.)	0.548	2.74	5.48	8.75
$B(OH)_3$ (Norm.)	0.746	0.518	0.312	0.092

— Ist in verd. HCl noch leichter l. als in reinem W., doch scheint eine Verb. zwischen beiden Säuren nicht zu existieren. A. Ditte. Die Löslichkeit der H_3BO_3 in HCl wird immer kleiner bei steigendem Gehalte an HCl und erreicht schließlich einen innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Wert. W. Herz (*Z. anorg. Chem.* **33**, 355; *C.-B.* **1903** I, 312). Sie beträgt bei 26° nach W. Herz:

HCl (Norm.)	0	0.130	0.260	0.390	1.30	2.16	4.32	6.0	7.08	8.74	9.51
H_3BO_3 (Norm.)	0.907	0.895	0.870	0.842	0.645	0.542	0.308	0.338	0.327	0.327	0.338

Löslichkeit in Essigsäure bei 26° nach W. Herz (*Z. anorg. Chem.* **34**, 205; *C.-B.* **1903** I, 755):

H˙ (Norm.)	0.570	2.85	5.70
$B(OH)_3$ (Norm.)	0.887	0.538	0.268

2. *Physikalische Eigenschaften der Lsgg.* — Es gibt in Lsg. nur eine Borsäure, H_3BO_3, die sich immer sofort bildet, wenn sowohl ein partielles Anhydrid als auch B_2O_3 in W. aufgelöst wird. L. Kahlenberg u. O. Schreiner (*Z. physik. Chem.* **20**, 547; *C.-B.* **1896** II, 882). — *Spez. Gew.*: 1.014 (der bei 8° gesättigten Lsg.), Anthon; 1.0248 (der bei 15° gesättigten Lsg.), Stolba; 1.0106 (der Normallösung bei 20.2°). Favre u. Valson. — Nach Bock (*Wied. Ann.* **30**, (1887) 631; Landolt-Börnstein (*Tabellen* (1905) 337) bei $18°/4°$:

D.	0.78	1.92	2.88	3.61
%	1.0029	1.0073	1.0109	1.0131

Eine wss. Lsg. von H_3BO_3 wird durch den Strom nicht zersetzt, E. Bourgoin (*Compt. rend.* **67**, 94; *Instit.* **1868**, 225; *Ann. Chim. Phys.* [4] **15**, 47; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, 206; *J. Pharm.* [4] **8**, 161; *J. B.* **1868**, 145), wird durch den Strom von 6 bis 8 Bunsen'schen Elementen merklich zersetzt. A. Bartoli u. G. Papasogli (*Gazz. chim. ital.* **13**, 35; *Ber.* **16**, 1210; *J. B.* **1883**, 222). — S. auch C. Luckow (*Z. anal. Chem.* **19**, 1; *Chem. N.* **41**, 213; *J. B.* **1880**, 1140).

Elektrische Leitfähigkeit nach Bock (*Wied. Ann.* **30**, 631; *J. B.* **1887**, 303; Landolt-Börnstein, *Tabellen* (1905) 742):

%	1000 η g-Äq. Liter	t	s t/4	104 k18	$\frac{1}{K_{18}}\left(\frac{dk}{dt}\right)_{22}$
0.776	0.377	18°	1.0029	0.022	0.0231 für 18°
1.92	0.936	„	1.0073	0.11	0.0143 für 18°
2.88	1.409	„	1.0109	0.21	0.0119 für 18°
3.612	1.771	„	1.0131	0.31	0.0075 für 18°

H_3BO_3 besitzt einen sehr kleinen Dilutionskoeffizienten, welcher sich auch bei sehr großer Verd. nicht 2 nähert. ARRHENIUS (*Recherches sur la conductibilité galvanique des electrolytes, Stockholm* 1884; *J. B.* **1895**, 266). — Dissoziationskonstante: 1.7×10^{-9} (bei 18°). WALKER u. CORMAK (*J. Chem. Soc.* **77**, 5; *Z. physik. Chem*, **32**, (1900) 137).

Das elektrische Leitungsvermögen einer Lsg. von H_3BO_3 wird durch Anwesenheit von Mannit wie Dulcit erhöht und bei der Verd. vermindert. Bei Ggw. von Dulcit kann man aber nicht, wie bei dem Mannit, eine aus drei Mol. H_3BO_3 und einen Mol. Dulcit bestehende Verb. annehmen. GAETANO MAGNANINI (*Atti dei Linc.* **6**, 457; *C.-B.* **1890** II, 545; *Z. physik. Chem.* **6**, 58; *C.-B.* **1890** II, 380). — Die Vermehrung, welche die Leitfähigkeit durch die Ggw. veränderlicher Mengen von Glycerin erfährt, ist im Vergleiche mit der durch Mannit und Dulcit ziemlich gering. Trotzdem ist der Charakter der Erscheinung derselbe, in dem Sinne, daß die molekulare Leitfähigkeit der H_3BO_3 um so größer wird, je größer die in der Einheit des Vol. enthaltene Menge des Glycerins wird. Durch Ggw. von Erythrit wird die Leitfähigkeit gleichfalls vermehrt, und zwar stärker als beim Glycerin, ohne Vergleich aber immer noch geringer als beim Mannit und Dulcit. Enthalten die Lsgg. in 2 Litern 1 Mol. H_3BO_3 und 1 Mol. der AA., so ist die molekulare Leitfähigkeit für Glycerin $\mu = 9.63$, für Erythrit $\mu = 16.8$, für Mannit $\mu = 133$ und für Dulcit $\mu = 139$. — Die Leitungsfähigkeit der Erythritlösung vermindert sich mit der Vermehrung des Vol. und ist eine Funktion des zugesetzten Erythrits. In den Lsgg. besteht daher wenigstens eine Verb., welche durch W. zersetzt wird. GAETANO MAGNANINI (*Gazz. chim. ital.* **20**, 448; *Ber.* **23**, Ref. 543; *C.-B.* **1890** II, 684).

Avidität für 1 Mol. gegen NaOH : 0.01, J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, 505; *J. B.* **1870**, 126); 0.0057, JOHN SHIEDDS (*Chem. N.* **67**, 285; *C.-B.* **1893** II, 137); 0.01, OSTWALD (*Lehrb. der allgemeinen Chem.* II, 779). Diese Zahl scheint zu hoch gegriffen zu sein. P. GEORGIEVIČ (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, 118; *J. B.* **1888**, 538).

Durch eine Lsg. von H_3BO_3 wird eine auf 100° erwärmte Kupferplatte gegen eine solche, welche kalt ist, positiv erregt. G. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **19**, 324; *N. Arch. phys. nat. J. B.* **40**, 358; **1871**, 131).

Verhalten der Losung beim Erhitzen. — Beim Abdampfen der Lsg. verflüchtigt sich viel H_3BO_3. SCHAFFGOTSCH. — H_3BO_3 wird nach P. TCHIJEWSKI (*Arch. phys. nat.* [3] **12**, 120; *J. B.* **1884**, 13) nicht proportional der Konzentration ihrer Lsg. von den Wasserdämpfen mitgerissen:

g B_2O_3 gelöst in 30 g H_2O	g B_2O_3 verflüchtigt bei Wasserbadtemperatur durch 30 g H_2O
0.6030	0.0522
0.2638	0.0298
0.1268	0.0278
0.0323	0.0123
0.0314	0.0114
0.0095	0.0071

g B_2O_3 gelöst in 20 g H_2O	g B_2O_3 verflüchtigt bei 15° bis 17° durch 20 g H_2O
0.0378	0.0058
0.0818	0.0110

g B_2O_3 gelöst in 20 g H_2O	g B_2O_3 verflüchtigt bei Wasserbadtemperatur durch 20 g H_2O
1.1296	0.0991
1.0305	0.0758
0.9547	0.0673
0.8874	0.0577
0.8197	0.0485
0.0382	0.0181
0.0201	0.0103
0.0098	0.0066

Verdünnte Lsgg. von H_3BO_3 lassen sich bis auf die Hälfte ihres Vol. einkochen, ohne daß bemerkenswerte Verluste durch Verflüchtigung von H_3BO_3 auftreten. Eine deutliche Verflüchtigung tritt erst ein, wenn die Lsg. bis fast zur Trockene eingedampft ist. L. DE KONINGH (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 385; *C.-B.* **1897** II, 69). — Mit den Dämpfen des käuflichen Ae. sind erhebliche Mengen von H_3BO_3 flüchtig (gef. 8.62%). Die Verflüchtigung ist indessen nur die Folge eines Wassergehaltes desselben. J. A. ROSE. — Werden gesättigte Lsgg. von H_3BO_3 bei Ggw. der festen Phase destilliert, so erhält man nur innerhalb nicht sehr enger Grenzen eine konstante Konzentration des Destillats, und Versuche, bei welchen ein Luftstrom durchgeleitet wurde, ergaben keine besseren Resultate. Bei der Dest. von ungesättigten Lsgg. nimmt bei steigender Konzentration der Fl. die Konzentration des Dampfes langsamer zu; dies steht mit der Annahme, daß Lsg. und Dampf die gleichen Moleküle enthalten, im Widerspruch.

Wahrscheinlich kommen die Gleichgewichte: $2H_3BO_3 \rightleftarrows 2H_2O + H_2B_2O_4$ und: H_3BO_3 (gelöst) $\rightleftarrows H_3BO_3$ (Dampf) vorzugsweise zustande und neben dem Gleichgewichte: $2H_3BO_3 \rightleftarrows 2H_2O + H_2B_2O_4$ ist wahrscheinlich auch das Gleichgewicht: $4H_3BO_3 \rightleftarrows 5H_2O + H_2Br_4O_7$ merklich vorhanden.

C	C_1	C_2	c	$\frac{C}{10\times c}$	$\frac{C_1}{10\times c}$	$\frac{C_2}{10\times c}$
200	102	70	0.63	33	18	11.2
150	93	66	0.60	25	15.5	11
112.5	74.6	57	0.57	20	13	10
100	69.7	55	0.55	18	12.7	10
75	48	45	0.47	16	12.3	9.7
50	43	37	0.38	13	11.4	9.7

C	75	100	112.5	150	200
k_1	14	22	27	42	58.5
k_2	34	32	28	24	18.4

C : Konzentration der H_3BO_3-Lsg. in g H_3BO_3 pro Liter; C_1 : Konzentration der H_3BO_3 unter der Annahme, daß die Rk.: $4H_3BO_3 \rightleftarrows 5H_3O + H_2B_4O_7$ allein stattfindet: C_2 = Konzentration der H_3BO_3 unter der Annahme, daß die Rk. nur nach: $2H_3BO_3 \rightleftarrows 2H_2O + H_2B_2O_4$ verläuft; c = Konzentration des Destillats. $k_1 = \frac{[C_{H_3BO_3}]^4}{C_{H_2B_4O_7} \times p^5}$ konstant; $k_2 = \frac{[C_{H_3BO_3}]^2}{C_{H_2B_2O_4} \times p^2}$, konstant. — Die Dampfdrucke der Lsgg. (s. S. 420) sprechen für dieselbe Annahme. F. W. SKIRROW.

f) *Chemisches Verhalten.* 1. *Reaktion der wss. Lösung.* — Die heiß gesättigte Lsg. färbt Lackmustinktur zwiebelrot, die kalt gesättigte weinrot. MALAGUTTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 206; *J. prakt. Chem.* **59**, (1859) 60; *Ann.* **88**, (1853) 227; *J. B.* **1853**, 320). — Die wss. Lösung färbt Curcumapapier braun und auf Zusatz von NH_3 violett; die Empfindlichkeit der Rk. wird durch HCl nicht gesteigert, doch ist ein deutlicher Überschuß von HCl empfehlenswert. P. KULISCH (*Z. angew. Chem.* **1894**, 147; *C.-B.* **1894** I, 656). — Versetzt man den gelben, alkohol. Auszug der Curcumawurzel mit H_3BO_3 und dampft ab, so tritt erst bei sehr starker Konz. rote Färbung ein, der Grund dafür, daß man die Rk. erst nach dem Trocknen des Curcumapapieres erhält. Völlig zur Trockene abgedampft erscheint der Rückstand im reflektierten Lichte metallisch grüngelb, ähnlich wie gewisse Anilinverbindungen. Die Abdampfschale sieht im Innern oft wie vergoldet aus. Läßt man einen Tropfen auf einer Glasplatte völlig zur Trockene verdunsten, so erscheint der Rückstand im durchfallenden Lichte rot, im reflektierten goldgelb gefärbt und metallisch glänzend. Einmal wurden rotgefärbte Kristalle erhalten, welche das Licht doppelt brachen. Die Verb. ist in A. mit gelber Farbe l., ganz unl. in W. und verdünnten Säuren, so daß der metallische Reflex auch unter W. und Säuren bleibt. SCHÖNN (*Z. anal. Chem.* **9**, 329; *J. B.* **1870**, 971). — Bei der Behandlung von Lsgg. von H_3BO_3 mit Curcumin und und $H_2C_2O_4$ und Trocknung auf dem Wasserbade wird eine eigenartige magentarote Farbe erhalten; der Farbstoff bleibt mehrere Stunden konstant, ist ll. in A. und Ae. und wird durch W. in großem Überschusse zerstört; Alkali ruft eine intensive Blaufärbung hervor. CH. E. CASSAL u. H. GERRANS (*Chem. N.* **87**, 27; *C.-B.* **1903** I, 379). — Fügt man Glycerin, Erythrit, Mannit, Fruchtzucker oder Galaktose zu einer wss. Lsg. von H_3BO_3, welche so schwach ist, daß sie auf Lackmus nicht reagiert, so tritt saure Rk. ein. Bei Anwendung von Mannit wird Lackmus noch rot gefärbt, wenn $^1/_{20000}$ H_3BO_3 anwesend ist. Quercit gibt diese Rkk. nicht. D. KLEIN (*Compt. rend.* **86**, 826; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, 195; *J. B.* **1878**, 518). (Vgl. ferner S. 425.) — Bringt man einen oder wenige Tropfen einer sehr verd. Lsg. von H_3BO_3 auf ein Uhrglas, säuert durch Hinzufügen einer Spur von HCl an und setzt nun soviel $CaCO_3$ hinzu, daß ein wenig davon ungelöst bleibt, so erhält man eine gegen empfindliches blaues Lackmuspapier neutral reagierende Lsg. Stäubt man dann eine Spur Mannit auf das damit befeuchtete blaue Lackmuspapier, so färbt sich dasselbe sofort an der Berührungsstelle mit dem Mannit intensiv rot. Diese Rk. ist so empfindlich, daß selbst 2 bis 3 Tropfen einer $^1/_{1000}$-n-H_3BO_3-Lsg. noch die Rotfärbung des Lackmuspapieres an der Berührungsstelle mit Mannit hervorrufen. J. A. ROSE. — H_3BO_3 vermag eine durch etwas NaOH gerötete Lsg. von Phenolphtalein zu entfärben. F. A. FLÜCKIGER (*Arch. Pharm.* [2] **22**, 605; *J. B.* **1884**, 1546). — H_3BO_3 ist ohne Einw. auf Helianthin, welches durch Alkalien gelb gefärbt ist; Lackmus schlägt bei Ggw. von H_3BO_3 um. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* **113**, 41; *C.-B.* **1891** I, 502). — In Lsgg. von Helianthin, Tropäolin und Orange Nr. 3 („POIRRIER") ruft die Lsg. von H_3BO_3 keine Farben-

veränderung hervor. A. JOLY (*Compt. rend.* **100**, 103; *Ber.* **18**, (1885) Ref. 84). — Verhalten gegen „POIRRIER's lösliches Blau“: R. ENGEL (*Compt. rend.* **102**, 214 u. 262; *Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, 564; *Chem. N.* **53**, 87; *J. B.* **1886**, 1897), gegen Lakmus, Phenolphtalein und Methylorange: R. T. THOMSEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, 195; *J. B.* **1887**, 2389), gegen Tropäolin 00: H. N. MORSE u. W. M. BURTON (*Ann. Chem. J.* **10**, 154; *J. B.* **1888**, 2543). — Einw. auf Mimosareagens: L. ROBIN (*Compt. rend.* **138**, 1046; *C.-B.* **1904** I, 1503; *Ann. Chim. anal. appl.* **9**, 336; *C.-B.* **1904** II, 1254). — Rkk. von H_3BO_3 mit Opiumalkaloiden: C. REICHARD (*Pharm. Ztg.* **51**, 817; *C.-B.* **1906** IIb, 1290).

Demonstration der sauren Eigenschaften der H_3BO_3: F. KÜSPERT (*Z. f. physik. u. chem. Unterr.* **18**, 34; *C.-B.* **1905** I, 656).

2. *Gegen Elemente.* — J ist auf H_3BO_3 ohne Einw. H. SCHIFF u. R. SESTINI (*Ann.* **228**, 72; *Gazz. chim. ital.* **15**, 156; *J. B.* **1885**, 452).

3. *Gegen Säuren und deren Anhydride.* (Vgl. auch Löslichkeit, S. 424.) — Durch Erhitzen mit überschüssigem SO_3, bis der Überschuß vollkommen verjagt ist, entsteht $H_3BO_3,3SO_3$. R. F. D'ACRY (*Chem. N.* **59**, 58; *J. Chem. Soc.* **55**, 155; *C.-B.* **1889** I, 273 u. 502). — Eine Lsg. von H_3BO_3 in konz. H_2SO_4 liefert beim Eindampfen eine zähflüssige bis glasharte Masse, welche nicht von konstanter Zus. erhalten werden kann. Versetzt man aber die Lsg. mit SO_3, oder löst man H_3BO_3 in rauchender H_2SO_4, so daß die Lsg. nur noch schwach raucht, so bilden sich nach einiger Zeit blättrige Kristalle von $2(HBOSO_4),SO_3$. C. SCHULTZ-SELLAC (*Ber.* **4**, 12; *Z. Chem.* **1871**, 315; *J. B.* **1871**, 256). — Durch Einleiten von HBr in eine absol. alkohol. Lsg. von H_3BO_3 wird eine Verb. von BBr_3 mit A. von der Zus. $BBr_3,13C_2H_6O,8H_2O$ erhalten. NICKLÈS (*Compt. rend.* **60**, (1865) 800). — Einw. von H_3BO_3 auf die sich zwischen SO_2 und HJO_3 abspielende Reaktion: R. HÖPKE (*Dissertation Berlin*, **1888**; *C.-B.* **1888**, 1456). — Erhitzt man in einer Platinschale H_3BO_3 mit konz. reiner H_3PO_4 zum Kochen, so wird die Lsg. zuerst milchig und trocknet dann zu einer weißen erdigen Masse ein, welche weder vor dem Lötrohre, noch im Platintiegel vor dem Gebläse schmilzt und selbst bei diesen hohen Tempp. das erdige Aussehen behält; nur bei bedeutendem Überschusse von H_3PO_4 überzieht sich die Verb. emailleartig. Das Prod. wird von h. W. nicht zersetzt, weshalb man die überschüsige H_3PO_4 mit sd. W. entfernen kann; auch konz. Säuren sind ohne Einw., kaustische Alkalien lösen sie aber bei Siedehitze klar auf. Erhitzt man die gepulverte Substanz mit Na, so erhält man Natriumphosphid und eine schwarze schlackige Masse, die vielleicht ein Borphosphid ist. A. VOGEL (*Z. Chem.* **1870**, 125; *J. B.* **1870**, 286). — Wenn man Lsgg. von H_3BO_3 und H_3PO_4 eindampft und den Rückstand glüht, so entsteht BPO_4. GEORG MEYER (*Ber.* **22**, (1889) 2919; *C.-B.* **1890** I, 85). — Bei der Mischung von Borsäure, arseniger Säure und zur Sättigung ungenügenden Mengen NaOH stellen sich komplizierte Gleichgewichte zwischen den beiden einfachen Säuren, mehreren komplexen Säuren und ihren Salzen ein. Das Mengenverhältnis des Gesamtborats zum Gesamtarsenit ist daher nicht mehr dem Mengenverhältnis der beiden einfachen Säuren proportional, sondern hängt von dem Grade der Komplexbildung beider Säuren in gesetzmäßiger Weise ab. F. AUERBACH (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 353). — Über *Borwolframate* vgl. bei *Wolfram*; über weitere Verbb. des Bortrioxyds mit anderen Säuren vgl. bei diesen.

4. *Gegen Oxyde, Hydroxyde und Sulfide.* — H_3BO_3 und Na_2O_2 bilden beim Eintragen in k. W. Perborat, $Na_2B_4O_8,10H_2O$. G. F. JAUBERT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 796; *C.-B.* **1905** I, 9). — Durch Zusatz von H_3BO_3 zu CaO und B_2O_3 enthaltenden Materialien entsteht $Ca_2B_2O_7$, welches man durch Umsetzung mit Na_2SO_4 in $Na_4B_2O_7$ und $CaSO_4$ überführen kann. C. BIGOT u. J. SCHREITER (*D. R.-P.* 65104 (1891); *C.-B.* **1893** I, 71). — Durch Einw. von $BaO_2,10H_2O$ auf H_3BO_3 entsteht $BaB_2O_5,3H_2O$. A. ETARD (*Compt. rend.* **91**, 931; *J. B.* **1880**, 280). — Vermischt man H_3BO_3 mit einem großen Überschuß von

ammoniakalischer Zinkatlösung und verdampft man die Masse, bis kein NH_3 mehr entweicht, so scheidet sich scheinbar reines ZnO aus. L. DE KONINGH. — $Ca(OH)_2$ löst sich leicht in der sd. Lsg. des 25- bis 30-fachen Gew. kristallisierter H_3BO_3; gewöhnliches, wasserhaltiges $MgCO_3$ löst sich sehr leicht, geglühtes MgO nur sehr langsam; $Fe(OH)_2$ wird von der sd. Lsg. des 50- bis 60-fachen Gew. H_3BO_3 gelöst, bei Luftzutritt aber sofort als $Fe(OH)_3$ abgeschieden; $Mn(OH)_2$ löst sich in der sd. Lsg. des 25- bis 30-fachen Gew. H_3BO_3 zu einer an der Luft anscheinend beständigen Fl.; ZnO löst sich, auch nach dem Erhitzen bis zur Rotglut, in der sd. Lsg. des 50- bis 60-fachen Gew. H_3BO_3; Al_2O_3 und Fe_2O_3 lösen sich ebensowenig, als $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ bei der Einw. von wss. Lsgg. von H_3BO_3, noch bei der Zers. ihrer Salze durch Natriumborat bei Gegenwart überschüssiger H_3BO_3; $BaCO_3$, $CaCO_3$ und wasserfreies $MgCO_3$ werden nicht gelöst. TISSIER (*Compt. rend.* **39**, 192; *Instit.* **1854**, 262; *J. prakt. Chem.* **63**, 7; *Pharm. C.-B.* **1854**, 648; *J. B.* **1854**, 299; *Ann.* **109**, (1860) 79; *C.-B.* **1859**, 221; *J. B.* **1858**, 71). S. auch H. ROSE (*Pogg.* **91**, 452; *Ber. Berl. Akad.* **1854**, 51; *Ann.* **92**, 234; *J. prakt. Chem.* **62**, 32; *Instit.* **1854**, 377; *J. B.* **1854**, 297).

Einw. auf kolloidales Sb_2S_3: H. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, 320; *J. B.* **1883**, 414).

5. *Gegen Salze.* — Reine H_3BO_3 zersetzt Chloride in Lsg. erst in der Hitze und auch dann nur, wenn die Lsgg. gesättigt sind. H. BAUBIGNY u. P. RIVALS (*Compt. rend.* **137**, 650; *C.-B.* **1903** II, 1256). — Beim Verdampfen einer wss. Lsg. von H_3BO_3 mit NH_4Cl und Glühen des Trockenrückstandes bei Luftabschluß erhält man eine weißgraue, unschmelzbare Masse von Bornitrid, weniger davon beim Erhitzen eines trockenen Gemisches von H_3BO_3 und NH_4Cl und gar keinen, wenn die abgedampfte Masse bei Luftzutritt geglüht wird; $(NH_4)NO_3$ erzeugt mit H_3BO_3 kein Bornitrid. H. ROSE (*Pogg.* **80**, 262; *Ber. Berl. Akad.* **1850**, 201; *Pharm. C.-B.* **1850**, 584; *J. B.* **1850**, 588). — Trägt man H_3BO_3 in geschmolzenes NaCl ein, so bildet sich unter Entw. von HCl eine Schicht von geschmolzenem Borax über dem Natriumchlorid. WARREN (*Chem. N.* **62**, 181; *C.-B.* **1890** II, 862). — Reine H_3BO_3 zersetzt Bromide in Lsg. erst in der Hitze und auch dann erst, wenn die Lsgg. gesättigt sind. H. BAUBIGNY u. P. RIVALS. — Scheidet aus Alkalijodiden beim Zusammenreiben unter Luftzutritt oder beim Erhitzen in konz. wss. Lsg. J aus. UBALDINI (*Cimento* **9**, 186; *J. B.* **1859**, 96). — Reine H_3BO_3 zersetzt Jodide in Lsg. bereits in der Kälte unter Abspaltung von Jodwasserstoff. H. BAUBIGNY u. P. RIVALS. — Aus einer Michung von KJ und KJO_3 oder KNO_2 wird durch H_3BO_3 kein J frei macht. P. GEORGIEVIČ. — Schmilzt man $Na_4P_2O_7$ mit H_3BO_3 zusammen, so entsteht Na_2HPO_4. Auf 1 Äq. Pyrophosphat ist 1 Äq. H_3BO_3 nötig. PRINVAULT (*Compt. rend.* **74**, 1249; *J. B.* **1872**, 207).

Die Lsgg. der Alkalikarbonate oder -bikarbonate werden durch H_3BO_3 nicht verändert; ein Aufbrausen ist nicht zu beobachten. P. GEORGIEVIČ. — Lsgg. von H_3BO_3 und $NaHCO_3$ wirken erst auf Zusatz von Glycerin oder Honig unter Entw. von CO_2 aufeinander ein; auch Mannit und Erythrit bewirken diese Reaktion. C. JEHN (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 250; *J. B.* **1887**, 1281). — Eine Rk. zwischen H_3BO_3 und Lsgg. von $NaHCO_3$ wird durch die Ggw. mehratomiger Alkohole hervorgerufen; nur diejenigen Alkohole, welche sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten und so viel Gruppen OH, als Atome C enthalten, vermögen die Rk. einzuleiten. Quercit und

Glycogen sind indifferent. C. JEHN (*Arch. Pharm.* [3] **26**, 495; *J. B.* **1888**, 538). — Wenn H_3BO_3 mit $CaCO_3$ mindestens im Verhältnisse 1 : 30 und etwas W. zu einem Teig angerührt wird, entsteht nach einigen Tagen eine sehr harte, zementartige Masse. Fremde Substanzen wie HgJ_2, $PbCrO_4$ oder Ultramarin verhindern das Hartwerden schon in sehr kleinen Quantitäten. LESTER REED (*Chem. N.* **51**, 63; *J. B.* **1885**, 457). — Eine Lsg. von $(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$ wird weder durch H_3BO_3, noch durch H_2O gefällt; setzt man aber eine mit H_2O_2 vermischte Lsg. von H_3BO_3 hinzu, so entsteht ein reichlicher Nd., der sich allerdings noch in der Fl. unter Entw. von O zersetzt. A. ÉTARD (*Compt. rend.* **91**, 931; *J. B.* **1880**, 280). — K_2CrO_4 wird durch H_3BO_3 in $K_2Cr_2O_7$ verwandelt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **100**, 207; *Ann. Chim. Phys.* [6] **6**, 506; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, 530; *J. B.* **1885**, 10). H_3BO_3 zeigt auf K_2CrO_4 fast keine Einw.; 0.925 Äqu. K_2CrO_4 blieben unverändert. P. SABATIER (*Compt. rend.* **103**, 138; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 294; *J. B.* **1886**, 21). — Zersetzt sich mit $(NH_4)_2SiFl_6$ in der Hitze zu Ammoniumborfluorid. F. STOLBA (*Z. anal. Chem.* **9**, 95; *J. B.* **1870**, 970).

6. *Gegen organische Verbindungen.* — Einw. auf mehratomige Alkohole: D. KLEIN (*Compt. rend.* **99**, 144; *J. B.* **1884**, 911). — In wss. Lsgg., welche Mannit und H_3BO_3 gemeinsam enthalten, existiert eine aus 3 Mol. H_3BO_3 und 1 Mol. Mannit bestehende Verb., welche nur bei Ggw. ihrer Zersetzungsprodukte existiert und durch W. dissoziiert wird. Ihre Menge ist bei konstanter Temp. eine Funktion des Vol. und der gelösten Menge von H_3BO_3 und Mannit und wird in Bezug auf diese beiden Substanzen nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts bestimmt in der Weise, daß, wenn verschiedene Mengen von H_3BO_3 und Mannit in einem gewissen Vol. gelöst sind, auch die elektrische Leitfähigkeit der Lsg. nach denselben Gesetzen bestimmt ist. GAETANO MAGNANINI (*Atti dei Linc.* **6**, 411; *Ber.* **23**, Ref. 484, *C.-B.* **1890** II, 90). — In einer wss. Lsg. von Amylalkokol, die mit H_3BO_3 gesättigt ist, existiert wahrscheinlich eine Verb. von 2 Amylalkohol mit 1 Borsäure. Paul MUELLER und R. ABEGG. — S. auch H. GROSSMANN (*Z. Ver. Rübenzuck.-Ind.* **1905**, 1058; *C.-B.* **1905** II, 1624) u. S. 421 ff. — Einw. auf l. Stärke: J. S. FORD (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 414; *C.-B.* **1904** II, 646). — Einw. auf Kaliumäthylsulfat: V. CASTELLANA (*Atti dei Linc.* [5] **14**, 465; *C.-B.* **1905** I, 1619). — Einw. von Säureanhydriden: A. PICTET u. A. GELEZNOFF (*Ber.* **36**, 2219; *C.-B.* **1903** II, 420). — Die durch $FeCl_3$ in Acetatlösungen hervorgebrachte dunkelrote Farbe wird durch H_3BO_3 ebensowenig wie die violette Färbung des Phenols mit $FeCl_3$ zum Verschwinden gebracht. P. GEORGIEVIČ.

Verbb. der Wolle mit H_3BO_3: D. VORLÄNDER u. A. J. PEROLD (*Ann.* **345**, 288; *C.-B.* **1906** Ib, 1535). — Mit Weinsäure, s. Borweinsäure. — Mit Oxalsäure, s. Boroxalsäure. — Eine kochende Lsg. von H_3BO_3 löst viel mehr Schleimsäure auf als reines Wasser. D. KLEIN (*Compt. rend.* **97**, 1437; *J. B.* **1883**, 1097).

g) *Höheres Hydrat der Orthoborsäure.* $B_2O_3,(3 + x)H_2O$ (?). — Wahrscheinlich existiert ein höheres Hydrat als H_3BO_3, welches sich nur bei niederen Tempp. bildet und über 15° oder 20° nicht mehr existiert. Seine Zus. konnte nicht ermittelt werden; die Tension beträgt für dasselbe bei 5° 5.8 mm, bei 10° 6.8 mm, bei 20° 12.1 mm. — H_3BO_3 kann noch etwas mehr als 3 Mol. H_2O W. aufnehmen, wenn es unter einer feuchten Glocke aufbewahrt wird. Bei 5° beträgt die Tension:

$B_2O_3 + 3.00\ H_2O$	...	1.8 mm
$B_2O_3 + 3.05$ „	...	5.8 „
$B_2O_3 + 3.20$ „	...	5.9 „
$B_2O_3 + 3.74$ „	...	6.0 „
$B_2O_3 + 3.81$ „	...	5.95 „

H. LESCŒUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 46; *C.-B.* **1890** I, 306).

h) *Konstitution.* — H_3BO_3 ist dreibasisch. KRAUT. — Die Borsäure ist als $H_4B_4O_8,H_2O$ anzusprechen. O. HEHNER (*Analyst* **16**, 141; *C.-B.* **1891** II, 503). — Ähnlichkeit einiger Formeln von Derivaten der H_3BO_3 und CH_3COOH: PROKOFIEFF (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 389; *J. B.* **1884**, 465).

	Berechnet von Berzelius	Davy	Payen	Berzelius	Thomson	P. Tchijewski	
B_2O_3	56.38	57	56.66	56	55.5	55.35	53.75
$3H_2O$	43.72	43	43.34	44	44.5	44.65	41.25
$2H_3BO_3$	100.00	100	100.00	100	100.0	100.00	95.00

Ber. 43.50 % H_2O; gef. 43.82 %, 43.85 %, 43.74 %. Stolba. — Ber. 43.55 % H_2O; gef. 44.25 %, 45.56 %, 44.54 %, 44.81 %, 44.61 %, 44.39 %. Merz.

i) *Borate.* α) *Allgemeines.* — Die Affinität der H_3BO_3 gegen Basen ist wenig größer als die des CO_2; aber in der Glühhitze treibt sie sämtliche bei derselben flüchtigen Säuren aus. Gmelin. — Sie treibt CO_2 und N_2O_5 vollständig, SO_3 nur in geringer Menge aus. Tate (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, (1860) 160; *J. B.* **1859**, 71). — Beim Schmelzen mit NaOH oder $Ba(OH)_2$ treibt 1 Mol. B_2O_3 3 Mol. W., beim Schmelzen mit KOH nur 2 Mol. W. aus nach: $B_2O_3 + 6NaOH = 2Na_3BO_3 + 3H_2O$. bzw. $B_2O_3 + 4KOH = K_4B_2O_5 + 2H_2O$. Bloxam (*Chem. Soc. Quart. J.* **14**, (1862) 143; *J. B.* **1861**, 110).

In den Boraten ist der Gehalt an Säure sehr verschieden. Am häufigsten sind die dem ersten Anhydrid der H_3BO_3 entsprechenden Verbb. von der Zus. MBO_2, die sogenannten einfach borsäuren Salze, *Metaborate.* In anderen wechselt das Verhältnis der Säure von $^1/_3$ bis zu 6 Mol. auf 1 At. eines einwertigen Metalls. Die sauren Salze lassen sich auffassen entweder als molekulare Verbb. von B_2O_3 und Boraten, oder besser als Salze besonderer, kondensierter Säuren, die durch Vereinigung mehrerer Mol. H_3BO_3 unter Austritt von W. entstanden sind. H. Rose. (Vgl. die einzelnen Hydrate, S. 414). — Die bekannten Salze lassen sich auf die folgenden Hydratformen beziehen: 1) H_3BO_3, bekannt ein Mg-Salz; 2) $H_2B_2O_4 = 2H_3BO_3 - 2H_2O = B_2O_3,H_2O$, bekannt als K-, Na-, Ba- und Mg-Salz; 3) $H_4B_2O_7 = 4H_3BO_3 - 5H_2O = 2B_2O_3,H_2O$, die Säure des Borax und der diesem entsprechenden Salze; 4) $H_2B_6O_{10} = 6H_3BO_3 - 8H_2O = 3B_2O_3,H_2O$, bekannt als K- und Mg-Salz; 5) $H_2B_8O_{13} = 8H_3BO_3 - 11H_2O = 4B_2O_3,H_2O$, bekannt als Na- und NH_4-Salz; 6) $H_2B_{10}O_{16} = 10H_3BO_3 - 14H_2O = 5B_2O_3,H_2O$, entsprechende Salze fehlen; 7) $H_2B_{12}O_{19} = 12H_3BO_3 - 17H_2O = 6B_2O_3,H_2O$, bekannt als K-, Na-, Ba-, Sr-, Mg- und Al-Salz; 8) $H_6B_4O_9 = 4H_3BO_3 - 3H_2O = 2B_2O_3,3H_2O$, bekannt als Na-Salz; 9) $H_6B_6O_{12} = 6H_3BO_3 - 6H_2O = 3B_2O_3,3H_2O$, entsprechende Salze fehlen; 10) $H_6B_8O_{15} = 8H_3BO_3 - 9H_2O = 4B_2O_3,3H_2O$, bekannt als NH_4-Salz und Boracit. R. Benedikt (*Ber.* **7**, 700; *J. B.* **1874**, 232). — Gebrannter Borax ist sicher *Pyroborat*, $Na_2B_4O_7$, da aber kristallisierter Borax die Rkk. von H_3BO_3 liefert, so ist dieser als Orthoborat anzusprechen. Erwägt man die Schwierigkeit, mit welcher H_3BO_3 in B_2O_3 überzuführen ist, so erscheint es zweifelhaft, daß sich auf Zusatz von Na_2CO_3 zu einer Lsg. von H_3BO_3 1 Mol. B_2O_3 bilden soll, welches sich mit $Na_2B_2O_4$ zu $Na_2B_4O_7$ vereinigt. Borax ist daher als $Na_2H_2B_4O_8,9H_2O$ anzusprechen. Die Pyroborate sind den Pyrophosphaten und Pyrosulfaten zur Seite zu stellen. O. Hehner (*Analyst* **16**, 141; *C.-B.* **1891** II, 503). — Borate, deren Formel als sichergestellt angesehen werden darf, gehören einem der Typen $3MeO,BO_3$ — $1.5MeO,BO_3$ — $2MeO,BO_3$ und MeO,BO_3 an. H. Le Chatelier (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1034; *C.-B.* **1892** I, 271). S. hierzu A. Ditte (*Compt. rend.* **114**, 71; *C.-B.* **1892** I, 271) und Müller (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 756; *C.-B.* **1896** II, 335). — Die Alkaliborate des Handels haben verschiedene Zus., da die bei der industriellen Darst. angewandte Konz. der Fll. durch Wärme eine Dissoziation hervorruft. L. Barthe (*J. Pharm. Chim.* [6] **1**, 303; *C.-B.* **1895** I, 770). — Von den Kaliumsalzen existieren nur $K_2O,B_2O_3,2.5H_2O$ — $K_2O,2B_2O_3,4H_2O$ — $K_2O,2B_2O_3,8H_2O$ — $K_2O,2B_2O_3,5H_2O$ und $K_2O,5B_2O_3,8H_2O$; als feste stabile Phasen lassen sich von Natriumsalzen

$Na_2O,B_2O_3,4H_2O$ — $Na_2O,B_2O_3,8H_2O$ — $Na_2O,2B_2O_3,10H_2O$ und $Na_2O,5B_2O_3,10H_2O$ bestätigen. M. DUKELSKI (*Z. anorg. Chem.* **50**, 38; *C.-B.* **1906** IIa, 1036).

Borationen treten mit überschüssiger H_3BO_3 zu Polyborationen verschiedener Art zusammen. Der Vorgang ist umkehrbar und führt zu Gleichgewichten. Die Tendenz zur Polyboratbildung ist so groß, daß schon bei relativ geringem Säureüberschuß nur noch ein kleines Prozentsatz des Salzes als Monoborat vorhanden ist. Der Komplextypus der Polyborate hängt von der H_3BO_3-Konzentration ab. Bei Ggw. gesättigter Lsgg. von H_3BO_3 bei 25° enthalten die Komplexe durchschnittlich 5 Atome Bor auf 1 Elektron, in verdünnteren Lsgg. von H_3BO_3 weniger. Die Polyborsäuren sind stärker als Monoborsäure und $HAsO_2$, aber im freien Zustande bei niederer Temp. nur in geringer Konz. existenzfähig. F. AUERBACH (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 353). — In konz. Lsgg. von $H_3BO_3 + NaOH$ bestehen Polyborate, doch scheinen die Verhältnisse sehr kompliziert zu sein. Der Gang der Massenwirkungsgesetzkonstanten deutet auf ein Vorwiegen von Tetraborat, doch dürften daneben auch noch andere Komplexe im Gleichgewicht nebeneinander bestehen. Mit steigender Temp. wächst der Zerfall der Komplexe. P. u. R. ABEGG (*Z. phys. Chem.* **57**, (1907) 526).

β) *Darstellung.* — Über Darstellung der Borate des Kaliums und Natriums vgl. Bd. II, 1, S. 148 bis 150 und 415 bis 422, über diejenigen des Ammoniums vgl. bei diesen, über diejenigen mit den übrigen Metallen vgl. bei diesen. — 1. Um auf trockenem Wege kristallisierte Borate herzustellen, schmilzt man in einem Platintiegel ein Gemenge von gleichen Äqu. alkal. Chloride und führt in diese die amorphen Borate oder die Elemente, aus denen sie entstehen, ein; indem man dabei den Boden des Tiegels stärker als den oberen Teil erhitzt, löst sich ein Teil des Borates in der schmelzenden Masse am Boden des Tiegels auf und kristallisiert in den oberen Teilen, besonders am Rande des Tiegels, wo sich eine Art Wulst bildet, aus. Durch Auslaugen mit W. lassen sich diese Kristalle dann leicht isolieren. A. DITTE (*Compt. rend.* **77**, 783 u. 892; *J. B.* **1873**, 237). — 2. Wenn man ein Metalloxyd oder -karbonat mit einer bei 40° gesättigten Lsg. von $H_3B_3O_3$ behandelt, erhält man eine Fl., welche ein Tetraborat enthält und dasselbe beim Verdampfen bei gewöhnlicher Temp. in Kristallen ausscheidet; erhitzt man diese Lsg., so zersetzt sie sich in freie Säure und ein Diborat, welches sich als Nd. abscheidet, der, von seiner Mutterlauge getrennt, sich allmählich in Kristalle verwandelt. Das Diborat zersetzt sich weiter durch W. in freie Säuren und neutrales Borat, welches man jedoch so nicht kristallinisch erhält. Man gewinnt es in Kristallen, wenn man das Diborat mit einer Lsg. der Base des betreffenden Salzes behandelt. A. DITTE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1663; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 248; *J. B.* **1882**, 341). — 3. Durch Schmelzen von $KHFl_2$ mit B_2O_3 und CdO läßt sich kristallisiertes $3CdO,B_2O_3$ erhalten (vgl. Bd. IV, 1, S. 149). L. OUVRARD (*Compt. rend.* **130**, 172; *C.-B.* **1900** I, 454). In analoger Weise werden die entsprechenden Borate des Zn, Mn, Ni und Co dargestellt (vgl. bei den betreffenden Metallen). L. OUVRARD (*Compt. rend.* **130**, 335; *C.-B.* **1900** I, 582). — Über Anwendung der Rk. zur Darst. von Boraten des Ba (vgl. Bd. II, 2, S. 97, 100); des Sr (vgl. Bd. II, 2, S. 174, 176); des Ca (vgl. Bd. II, 2, S. 312, 318); des Mg (vgl. Bd. II, 2, S. 452, 455). L. OUVRARD (*Compt. rend.* **132**, 257; *C.-B.* **1901** I, 607). — S. auch bei B_2O_3, S. 408.

Über Borate organischer Basen: L. SPIEGEL u. TONI SPIEGEL (*Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **14**, 350; *C.-B.* **1904** II, 1611).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallographisches: E. MALLARD (*Bull. soc. franç. minér.* **15**, 15; *C.-B.* **1892** I, 373). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* II, (1908) 729 u. ff.) — Gefrierpunktserniedrigung von Boraten: L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER (*Z. physik. Chem.* **20**, 547; *C.-B.* **1896** II, 882). Elektrolyse von geschmolzenen Boraten: A. MINET (*Compt. rend.* **112**, 1215; *C.-B.* **1891** II, 149). — Die Borate lassen sich meistens zu einem durchsichtigen Glase schmelzen, welches viele

Metalloxyde mit verschiedener Farbe aufnimmt. KRAUT. — Die Alkalimetaborate sind leicht flüchtig; in einem offenen Platintiegel bei etwa 850° bis 950° im Schmelzflusse erhalten, sieden sie in kurzer Zeit ab, und zwar $LiBO_2$ in etwa acht, $NaBO_2$ in etwa vier, KBO_2 in etwa einer Stunde, und lassen das Innere des Tiegels so blank und rein zurück, wie etwa abgedampftes, destilliertes Wasser. W. E. GUERTLER (*D. R.-P.* 182200 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1518). — Veränderung von geschmolzenen Boraten durch schnelle Abkühlung: F. P. LE ROUX (*Compt. rend.* **64**, 126; *Bull. soc. chim.* [2] **7**, 485; *Z. Chem.* **1867**, 190; *J. B.* **1867**, 137). — Entglasung von $Co_2B_2O_5$, CuB_2O_4 und MnB_4O_7: W. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, 268; *C.-B.* **1904** II, 498).

Sämtliche Borate, mit Ausnahme der Alkalisalze, sind nur swl. in Wasser. — Metaborate sind neutrale Stoffe und besitzen eine unbegrenzte Lösungsfähigkeit für alle Oxyde, Silikate, ja sogar Carbide, Boride, Silicide, Nitride, Fluoride und ähnliche Körper. W. E. GUERTLER (*D. R.-P.* 182200 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1518).

δ) *Chemisches Verhalten.* 1. *Reaktion.* — Die mit einer stärkeren Säure im Überschusse versetzten Borate färben Curcumapapier rotbraun. S. S. 426.

2. *Gegen Elemente.* — Die neutralen und sauren Borate von Cu, Ni und Pb werden durch S leicht reduziert. B_2O_3 wird frei und der S bildet Sulfid und Sulfat. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 511; *C.-B.* **1892** II, 454). — Fl wirkt auf das Na-Salz weder in der Kälte noch bei dunkler Rotglut, auf das Cu-Salz bei gewöhnlicher Temp., indem die ganze Masse glühend wird und einen Rückstand von dunkelkastanienbrauner Färbung hinterläßt und auf das Zn-Salz bei dunkler Rotglut unter Feuererscheinung und B. von weißem $ZnFl_2$. H. MOISSAN (*Das Fluor und seine Verbb.* (1900) S. 234). — Kocht man eine Lsg. von Borax mit J, so enthält die Lsg. nach einiger Zeit H_3BO_3, Natriumjodid und -jodat. P. GEORGIEVIČ. — P reduziert aus schmelzendem Borax Bor, DRAGENDORFF (*C.-B.* **1861**, 865); Phosphordampf zersetzt Baryumborat bei Rotglut nicht. GMELIN. — Kohle zersetzt Borate bei Glühhitze allein nicht. KRAUT. — Borate geben beim Erhitzen mit Na und Mg Bor. Vgl. S. 388. W. HEMPEL (*Pharm. C.-H.* **38**, (1897) 847; *C.-B.* **1898** I, 221).

3. *Gegen Wasser.* — W. zersetzt die Alkaliborate nicht, aber aus den metallischen Boraten bildet es leicht Oxyde, welche von konz. Lsgg. des normalen oder sauren Natriumborates fast gar nicht verändert werden; daher gibt die Rk. zwischen Alkalisalzen und Metallboraten bei großer Konz. reines Metallborat bei einem Überschuß von Alkaliborat, und Oxyd bei einem Überschusse des Metallsalzes, wobei das Oxyd von der Zers. des Metallsalzes durch W. stammt. L. JOULIN (*Compt. rend.* **76**, 558; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 248; *J. B.* **1873**, 48).

3. *Gegen Säuren und Salze.* — Die meisten Säuren scheiden aus Boraten H_3BO_3 ab; erhitzt man sie daher mit H_2SO_4 und A., so brennt derselbe beim Anzünden mit grüner Flamme. Taucht man in das pulvrige Gemenge eines Borates mit gleich viel $KHSO_4$ einen glühenden Platindraht und bringt ihn in die Lötrohrflamme, so färbt sich diese grün. TURNER; ERDMANN (*Schw.* **59**, (1830) 96). — Eine Boraxlösung absorbiert so beträchtliche Mengen von eingeleitetem CO_2, daß B_2O_3 dadurch wahrscheinlich verdrängt wird. P. GEORGIEVIČ. Aus den Boraten vermag überschüssiges CO_2 bei längerer Einw. B_2O_3 zu verdrängen und schließlich ganz zu ersetzen. L. C. JONES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **5**, 442; *C.-B.* **1898** II, 314; *Z. anorg. Chem.* **18**, 66;

C.-B. **1898** II, 1032). CO_2 zersetzt Baryummetaborat sowohl in wss., als in alkohol. Lsg.; die freigewordene H_3BO_3 scheint während des Eindampfens zur Trockne teilweise, besonders aber vor der Erreichung der Temp. zu entweichen, bei der sie sich, CO_2 ersetzend, wieder vollständig mit dem Ba verbinden würde. L. C. Jones (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, 49; *C.-B.* **1902** II, 629; *Z. anorg. Chem.* **32**, 164; *C.-B.* **1902** II, 980). — In W. suspendiertes Baryumborat wird beim Einleiten von H_2S in wenigen Augenblicken gelöst. P. Georgievič.

5. *Gegen organische Verbindungen.* — Beim Glühen von Boraten im Dampfe von CS_2 erhält man B_2S_3. Skoblikoff u. Radloff (*Bull. Acad. Pétersb.* **12**, 319; *J. B.* **1854**, 301). — Die unschmelzbare Borate von Fe und Al werden beim Erhitzen mit CCl_4 vollständig verflüchtigt. H. Quantin (*Compt. rend.* **106**, 1074; *J. B.* **1888**, 534).

6. *Gegen Peroxyde.* — Durch Einw. von H_2O_2 oder Alkaliperoxyden, oder Gemischen von H_2O_2 mit Alkalihydroxyden auf H_3BO_3 bzw. Borate entstehen Perborate, welche sich von hypothetischen Säuren HB_2O_5, HBO_3, $H_2B_2O_5$ und $H_2B_4O_8$ ableiten lassen. Vgl. Bd. II, 1, S. 489, 422, 423; Bd. II, 2, S. 99 und bei Ammoniumperborat, S. 443. — Zusammenstellung der Perborate: C. v. Grisewald (*Chem. Ind.* **31**, (1908) 492).

k) *Physiologisches Verhalten der H_3BO_3 und der Borate.* — *Wirkung auf Pflanzen:* M. Nakamura (*Bull. of the Coll. of Agric. Tokio* **5**, 509; *C.-B.* **1903** II, 585); E. Peligot (*Compt. rend.* **83**, 686; *J. B.* **1876**, 870); E. Hotter (*Landw. Versuchsstat.* **37**, 437; *C.-B.* **1890** II, 316); A. Gassend (*Boll. Chim. Pharm.* **5**, 51; *C.-B.* **1892** I, 35); J. Morel (*Compt. rend.* **114**, 131; *Ber.* **25**, Ref. 127; *C.-B.* **1892** I, 485). — *Auf Milch:* Otto Hehner (*Analyst* **15**, (1890) 221; *C.-B.* **1891** I, 107; *Analyst* **16**, (1891) 126; *C.-B.* **1891** II, 397); Charles E. Cassal *Analyst* **15**, (1890) 227; *C.-B.* **1891** I, 108); A. Weitzel (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **19**, 126; *C.-B.* **1902** II, 227). — *Auf den tierischen Organismus*: A. Rabuteau u. F. Papillon (*Compt. rend.* **75**, 757; *Bull. soc chim.* [2] **18**, 436; *J. B.* **1872**, 824); G. Polli (*Ber.* **10**, 1382; *J. B.* **1877**, 1030); J. Forster (*Ber.* **16**, 1754; *J. B.* **1883**, 1724); O. Hehner (*Analyst* **16**, 126; *C.-B.* **1891** II, 397); Emmerich (*C.-B.* **1888**, 1394; *J. B.* **1888**, 2773); J. Kister (*Z. Hyg.* **37**, 224; *C.-B.* **1901** II, 319); G. Sonntag (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **19**, 110; *C.-B.* **1902** II, 227); Rubner (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **19**, 70; *C.-B.* **1902** II, 140); R. O. Neumann (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **19**, 89; *C.-B.* **1902** II, 141); A. Heffter (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **19**, 97; *C.-B.* **1902** II, 141); F. Hofmann (*Dtsch. med. Wchschr.* **28**, 832; *C.-B.* **1903** I, 242); H. W. Willy u. W. D. Bigelow (*J. Franklin Inst.* **159**, 23; *C.-B.* **1905** I, 1037); s. auch A. Kraus (*Chem. Ztg.* **29**, 194; *C.-B.* **1905** I, 1038). — *Verhalten als Konservierungsmittel:* N. Sieber (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 433; *J. B.* **1879**, 1020); H. Endemann (*Chem. N.* **41**, 152; *J. B.* **1880**, 1136); P. Miquel (*Monit. scient.* [3] **14**, 170; *J. B.* **1884**, 1526); A. Yersin (*C.-B.* **1888**, 555; *J. B.* **1888**, 2476); J. Mattern (*Pharm. Ztg.* **34**, 246; *C.-B.* **1889** I, 732); Oscar Liebreich (*Z öffentl. Chem.* **5**, (1899) 492; *C.-B.* **1900** II, 616, 681); Ed. Polenske (*Arb. Kais. Ges.-Amt.* **17**, (1900) 568; *C.-B.* **1901** I, 131); Lebbin (*Med. Wochenschr.* **1901**, 409; *C.-B.* **1901** II, 943); E. Rost (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **19**, 1; *C.-B.* **1902** II, 139); Rolly (*Arch. Hyg.* **41**, 348; *C.-B.* **1902** I, 1119); R. Bassenge (*Z. f. exp. Path. u. Ther.* **2**, 113; *C.-B.* **1905** II, 842); H. C. Sherman, A. W. Hahn u. A. J. Mettler (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1060; *C.-B.* **1905** II, 1191).

Vgl. auch J. Neumann (*Arch. exp. Path.* **14**, 149; *J. B.* **1881**, 1061); Hans Meyer (*Hygien. Rdsch.* **12**, 1233; *C.-B.* **1903** I, 412); E. Rost (*C.-B.* **1903** I, 1428); H. W. Wiley (*J. of Biol. Chem.* **3**, 11; *C.-B.* **1907** I, 1701).

Durch Borate erzeugte Koagulationserscheinungen: H. van Laer (*Bull. soc. chim. Belg.* **19**, 31; *C.-B.* **1905** II, 1639; *Bull. soc. Chim. Belg.* **20**, (1906) 277; *C.-B.* **1907** I, 834).

l) *Verwendung der H_3BO_3 und der Borate.* — *α) Als Antiseptika*: Schnetzler (*Pharm. J. Trans.* [3] **5**, 846; *J. B.* **1875**, 890; *Compt. rend.* **82**, 513; *J. B.* **1876**, 955); Bédoin (*Compt. rend.* **82**, 1169 u. 1189; *J. B.* **1876**, 955; G. Polli; F. Guiraud (*J. Pharm. Chim.* [5] **27**, 468; *C.-B.* **1893** II, 231). — Zur Vertilgung der Peronospora: F. Martinotti (*Staz. sperim. agr. ital.* **14**, 20; *J. B.* **1888**, 2799). — Wahrscheinlich kann H_3BO_3 neben $CuSO_4$ zur Bekämpfung von Mehltau oder von anderen Infektionskrankheiten der Nutzpflanzen Anwendung finden. J. Morel (*Compt. rend.* **114**, 131; *Ber.* **25**, Ref. 127; *C.-B.* **1892** I, 485). — Als Konservierungsmittel: A. Hirschberg (*Arch. Pharm.* [2] **150**, 45; *Dingl.* **205**, 278; *J. B.* **1872**, 1011; *Arch. Pharm.* [3] **5**, 152; *J. B.* **1874**, 934). S. auch A. Herzen (*Ber.* **8**, 822; *J. B.* **1875**, 1114); Suillot (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, 346; *J. B.* **1876**, 955); G. Polli; E. Polenske (*Arb.*

Kais. Ges.-Amt **19**, 167; *C.-B.* **1902** II, 141). — Verfahren zur Darst. eines Karbol- und Borsäure enthaltenden, nicht zerfließlichen und zur Herstellung haltbarer Tabletten geeigneten Präparates: Dr. Kade's Oranienapotheke Dr. F. Lutze (*D. R.-P.* 101393, (1897); *C.-B.* **1899** I, 768).

β) *In der analytischen Chemie:* Eine Mischung von H_3PO_4 und H_3BO_3 eignet sich als Lötrohrreagens. W. A. Ross (*Chem. N.* **46**, 179, 200, 223, 248, 273 u. 283; *J. B.* **1882**, 1254). S. auch H. B. Cornwall (*Chem. N.* **47**, 47; *J. B.* **1882**, 1255). — Als Urtitersubstanz: Vgl. besonders: A. Guyard (*Monit. scient.* [3] **13**, 1176; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 422; *J. B.* **1883**, 1518); A. Levin (*Rep. anal. Chem.* **1884**, 5; *J. B.* **1884**, 1548); E. Rimbach (*Ber.* **26**, 164 u. 171; *C.-B.* **1893** I, 557 u. 581); Th. Salzer (*Z. anal. Chem.* **32**, 529; *C.-B.* **1893** II, 982); R. Witte (*Ap.-Ztg.* **18**, 450; *C.-B.* **1903** II, 462). — Zur Trennung von Jodiden von Chloriden und Bromiden: H. Baubigny u. P. Rivals (*Compt. rend.* **137**, 650; *C.-B.* **1903** II, 1256). — Bei der Bestimmung von $H_2C_2O_4$ in Pflanzen. Berthelot u. André (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, 115; *J. B.* **1886**, 1966).

γ) *In der Technik:* Zur Darst. von Borax. G. Lunge (*Dingl.* **181**, 370; *J. B.* **1866**, 855). — Zur Umwandlung schwer kristallisierbarer anorganischer chemischer Verbb. in kristallisierte Form. W. E. Guertler (*D. R.-P.* 182200 (1904); *C.-B.* **1907** I, 1518). — In der Glasfabrikation: Pettenkofer (*Dingl.* **145**, (1857) 122; *C.-B.* **1857**, 531; *J. B.* **1856**, 798); K. Zulkowski; A. Granger (*Monit. scient.* [4] **16** I, 81; *C.-B.* **1902** I, 546); s. auch P. H. Walker (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 865; *C.-B.* **1905** II, 987). — In der Ultramarinfabrikation: Knapp (*Dingl.* **233**, 479; *J. B.* **1879**, 1154). — In der Emailleindustrie zur Darst. von emaillierten, hauswirtschaftlichen und chemischen Geräten; in der Steingut- und Fayenceindustrie zu Glasuren; zu Glas- und Porzellanfarben, optischen Gläsern, zum Schweißen von Metallen; zur Weißwarenappretur, zum Steifen der Wäsche (Glanzstärke), zum Steifen der Dochte in der Stearinkerzenfabrikation und zu Desinfektionszwecken; zur Konservierung von Seefischen, als Heilmittel, zum Imprägnieren von Verbandstoffen, als Streupulver bei der Wundbehandlung usw. Die Farbenindustrie bereitet aus H_3BO_3 und $K_2Cr_2O_7$ durch Glühen Guignetsgrün, aus H_3BO_3, Pikrinsäure und Schellack Goldfirnisse für Metalle usw. Zur Darst. von Sikkativen und Firnissen (Manganboraxfirnis); als Ersatz für Gummi arabicum dient eine aus Borax und Caseïn bereitete Flüssigkeit. Scheuer (*Z. angew. Chem.* **1882**, 241; *C.-B.* **1892** I, 971). — In der Galvanostegie, besonders als Zusatz zu Vernickelungsbädern. E. Weston (*Chem. Ztg.* **1881**, 42; *Monit. scient.* [3] **11**, 894; *J. B.* **1881**, 1247); R. Namias (*L'Industria Chimica* **6**, 158; *C.-B.* **1904** II, 623; *Monit. scient.* [4] **18**, (1904) 884; *C.-B.* **1905** I, 192); A. Grésil (*Monit. scient.* [4] **18**, 675; *C.-B.* **1904** II, 1076). — Bei der Sulfurierung. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (*D. R.-P.* 164727 (1903); *C.-B.* **1905** II, 1702). — Zur Darst. luftbeständiger, fester Verbb. der wirksamen Base des Nebennierenextraktes. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (*D. R.-P.* 167317 (1903); *C.-B.* **1906** Ia, 881). — In der Seifenfabrikation. Carulla (*J. Soc. Chem. Ind.* **18**, 347; *C.-B.* **1899** II, 235). — Als Zusatz zu gut haftenden Firnissen. Aug. Morell (*Dingl.* **208**, 79; *J. B.* **1873**, 1103). — Um Gewebe unverbrennlich zu machen. Martin (*Monit. scient.* [3] **12**, 322; *C.-B.* **1882**, 411; *J. B.* **1882**, 1469); Pattera (*Monit. scient.* [3] **12**, 322; *C.-B.* **1882**, 411; *J. B.* **1882**, 1470); Gleichman (*Monit. scient.* [3] **12**, 322; *C.-B.* **1882**, 411; *J. B.* **1882**, 1470).

m) ***Nachweis, Bestimmung und Trennung der Borsäure und Borate.*** a) ***Nachweis.*** — 1. Mit Curcumapapier, evtl. bei Ggw. von einer kleinen Menge HCl: A. Vogel jr. (*Repert. Pharm.* [3] **3**, 178; *J. B.* **1849**, 226); Fresenius (*J. prakt. Chem.* **55**, 163; *Pharm. C.-B.* **1852**, 347; *J. pharm.* [3] **23**, 76; *J. B.* **1852**, 328); Wildenstein (*J. prakt. Chem.* **55**, 165; *Pharm. C.-B.* **1852**, 347; *J. B.* **1852**, 328); H. Rose (*Ausführl. Handb. der anal. Chemie I.*, 919 u. 946; *J. B.* **1852**, 328); G. Leube (*Viertelj. prakt. Chem.* **9**, 395; *J. B.* **1860**, 625); Schönn (*Z. anal. Chem.* **9**, 329; *J. B.* **1870**, 971); Otto Hehner (*Analyst* **16**, 141; *C.-B.* **1891** II, 503); H. Gilbert (*Z. angew. Chem.* **1893**, 531; *C.-B.* **1893** II, 773); P. Kulisch (*Z. angew. Chem.* **1894**, 147; *C.-B.* **1894** I, 656). — 2. Durch Verstärkung der sauren Rk. gegen Phenolphtalein auf Zusatz von Glycerin oder Mannit: L. Vignon (*Ann. Chim. Phys.* [5] **2**, (1874) 333); D. Klein (*Bull. soc. chim.* [2] **29**, 198 u. 357; *J. B.* **1878**, 1052). — 3. Durch die Grünfärbung der Flamme, besonders beim Erhitzen mit A. und H_2SO_4: G. Merz (*J. prakt. Chem.* **80**, 487; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **31**, 105; *Chem. N.* **3**, 146; *Répert. Chim. pure* **3**, 184; *J. B.* **1860**, 608); V. Merz u. W. Weith (*Ber.* **6**, 1518; *J. B.* **1873**, 180); Bidaut (*Compt. rend.* **76**, 489; *J. B.* **1873**, 929; *Compt. rend.* **86**, 387; *J. B.* **1878**, 1052); Dieulafait (*J. B.* **1877**, 233; *J. B.* **1878**, 1052); M. W. Iles (*Am. Chemist.* **6**, 361; *J. B.* **1876**, 991); H. Gilbert (*Z. angew. Chem.* **1893**, 531; *C.-B.* **1893** II, 773); H. Bornträger (*Z. anal. Chem.* **39**, 92; *C.-B.* **1900** I, 1140). — 4. Mikrochemischer Nachweis: H. Behrens (*Z. anal. Chem.* **30**, 125; *Ber.* **24**, Ref. 588; *C.-B.* **1891** I, 804). — 5. Apparat zum Nachweis: W. M. Doherty (*Chem. N.* **73**, 230; *C.-B.* **1896** II, 63). — 6. Betreffend Nachweis der H_3BO_3, speziell in Nahrungsmitteln, vgl. König, *Chemie d. menschl. Nahrungs- u. Genuß-*

mittel (IV. Aufl. **1903**, (1904) und noch besonders (alphabetisch geordnet): Alfred H. Allen u. Arnold R. Tanzard (*Pharm. J.* [4] **19**, 242; *C.-B.* **1904** II, 1480); A. Beythien (*Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **5**, 764; *C.-B.* **1902** II, 860; *Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **10**, 283; *C.-B.* **1905** II, 1123); V. Castellana (*Gazz. chim. ital.* **36** I, 232; *C.-B.* **1906** IIa, 165); K. Farnsteiner (*Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **5**, 1; *C.-B.* **1902** I, 542); G. Fendler (*Ap.-Ztg.* **20**, 757 u. 868; *C.-B.* **1905** II, 1286 u. 1514; *Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **11**, 137; *C.-B.* **1906** Ia, 1051); Karl Fischer (*Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **8**, 417; *C.-B.* **1904** II, 1481); C. Le Neve Foster (*Chem. N.* **35**, 127; *J. B.* **1877**, 1050); M. Fritzsche (*Ap.-Ztg.* **20**, 856; *C.-B.* **1905** II, 1514); H. Gilbert (*Z. angew. Chem.* **1893**, 531; *C.-B.* **1893** II. 773); A. Goske (*Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **10**, 242; *C.-B.* **1905** II, 1123); A. Hebebrand (*Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **5**, 55; *C.-B.* **1902** I, 542); H. Kämmerer (*Z. anal. Chem.* **12**, 376; *J. B.* **1873**, 929); Charles E. Kassal u. Henry Gerrans (*Chem. N.* **87**, 27; *C.-B.* **1903** I, 420); V. Lenher u. J. S. C. Wells (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 417; *C.-B.* **1899** II, 144); Wilson H. Low (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 807; *C.-B.* **1906** IIa, 709); Otto Mezger (*Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **10**, 243; *C.-B.* **1905** II, 1123); M. Monhaupt (*Chem. Ztg.* **29**, 362; *C.-B.* **1905** I, 1434); F. Muraro (*Gazz. chim. ital.* **32** I, 173; *C.-B.* **1902** I, 1074); C. Reichard (*Pharm. Ztg.* **51**, 817; *C.-B.* **1906** IIb, 1290); H. Droop Richmond u. J. B. P. Harrison (*Analyst* **27**, 179; *C.-B.* **1902** II, 302); Riechelmann u. Leuscher (*Z. öffentl. Ch.* **8**, 205; *C.-B.* **1902** II, 299); Lucien Robin (*Ann. Chim. anal. appl.* **9**, 336; *C.-B.* **1904** II, 1254); W. A. Ross (*Chem. N.* **33**, 2; **34**, 156 u. 177; *J. B.* **1876**, 957); G. Sellier (*Ann. Chim. anal. appl.* **10**, 235; *C.-B.* **1905** II, 513); O. von Spindler (*Chem. Ztg.* **29**, 566 u. 582; *C.-B.* **1905** II, 166 u. 167; *Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **10**, (1905) 478; *C.-B.* **1906** Ia, 86); F. Stolba (*Z. anal. Chem.* **9**, 95; *J. B.* **1870**, 970); W. Vaubel u. E. Bartelt (*Chem. Ztg.* **29**, 629; *C.-B.* **1905** II, 273); G. Velardi (*Gazz. chim. ital.* **36** I, 230; *C.-B.* **1906** IIa, 165); A. Villiers u. Fayolle (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 874; *C.-B.* **1895** II, 842); S. Weinwurm (*Z. Nahrungsm. Hyg.* **3**, 186; *C.-B.* **1889** II, 939); Karl Windisch (*Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **9**, 641; *C.-B.* **1905** II, 272); L. Wolfrum u. Joh. Pinnow (*Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **11**, 144; *C.-B.* **1906** Ia, 1052).

β) *Bestimmung.* 1. *Gravimetrische.* — α) Als $KBFl_4$: A. Stromeyer (*Ann.* **100**, (1856) 82; *C.-B.* **1856**. 906; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 241; *Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 375; *J. B.* **1856**, 722); Konstantin Thaddeeff (*Z. anal. Chem.* **36**, 568; *C.-B.* **1897** II, 714; *Rev. intern. falsific.* **11**, 98; *C.-B.* **1898** II, 314). — β) Durch MgO: Marignac (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 405; *C.-B.* **1863**, 490; *Chem. N.* **8**, (1863) 75; *J. B.* **1862**, 568). — γ) Durch CH_3OH; Th. Rosenbladt (*Z. anal. Chem.* **26**, 18; *Chem. N.* **55**, 100; *J. B.* **1887**, 2413); F. A. Gooch (*Am. Chem. J.* **9**, 23; *Chem. N.* **55**, 7; *Z. anal. Chem.* **26**, (1887) 364; *J. B.* **1887**, 2413); S. L. Penfield u. E. S. Sperry (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, 220; *Chem. N.* **56**, 264; *J. B.* **1887**, 2413); H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 428; *C.-B.* **1895** II, 1057); Gooch u. Jones (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 417; K. Kraut (*Z. anal. Chem.* **36**, 165; *C.-B.* **1897** I, 1175); G. Carnielli (*Gazz. chim. ital.* **31** I, 544; *C.-B.* **1901** II, 600). — δ) In Boraten und Nahrungsmitteln: Vgl. die Literaturangaben bei Nachweis und außerdem noch besonders (alphabetisch geordnet): H. Baubigny u. P. Rivals (*Compt. rend.* **137**, 650; *C.-B.* **1903** II, 1256); H. Beermann (*Inaugural-Dissertation, Erlangen* **1899**, 37 SS; *N. Jahrb. f. Mineral.* **1900** II, 26; *C.-B.* **1900** II, 213); A. Bellocq (*Rev. intern. falsific* **9**, 119; *Ann. de Pharm. de Louvani* **1896**; *C.-B.* **1896** II, 563); P. Berg (*Z. anal. Chem.* **16**, 25; *J. B.* **1877**, 1051); Adolf Beythien u. Hans Hempel (*Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **2**, (1899) 842; *C.-B.* **1900** I, 63); A. Wynter Blyth (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 51; *C.-B.* **1899** I, 806; *J. Chem. Soc.* **75**, 722; *C.-B.* **1899** II, 403); Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **98**, 711; *Chem. N.* **49**, 216; *J. B.* **1884**, 1600); C. Bodewig (*Z. Kryst.* **6**, 211; *J. B.* **1882**, 1551); J. Brand (*Z. ges. Brauw.* **15**, (1892) 426; *C.-B.* **1893** I, 184; *Z. ges. Brauw.* **16**, 197; *C.-B.* **1893** II, 179); Cassal (*Analyst* **15**, (1890) 230; *C.-B.* **1891** I, 165); E. Delle (*Rev. intern. falsific.* **11**, 30; *C.-B.* **1898** I, 641); G. Denigès (*J. Pharm. Chim.* [6] **6**, 49; *C.-B.* **1897** II, 503); A. Ditte (*Compt. rend.* **80**, 490 u. 561; *Ann. chim. phys.* [5] **4**, 549; *Z. anal. Chem.* **14**, 360; *J. B.* **1875**, 944); E. H. Farrington (*Rev. intern. falsific.* **10**, 81; *C.-B.* **1897** II, 70); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **25**, 204; *J. B.* **1886**, 1925); Fresenius u. G. Popp (*Z. f. öffentl. Chem.* **3**, 188; *C.-B.* **1897** II, 69); A. Gassend (*Boll. Chim. Farm.* **5**, 51; *C.-B.* **1892** I, 35); Georges (*Rev. intern. falsific.* **10**, 28; *C.-B.* **1897** I, 435); Thomas S. Gladding (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 288; *C.-B.* **1898** I, 1064); J. Mac. Glashan (*Chem. N.* **58**, 175; *J. B.* **1888**, 2543); F. A. Gooch u. L. C. Jones (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, 34; *C.-B.* **1899** I, 570); F. A. Gooch u. Louis Cleveland Jones (*Z. anorg. Chem.* **19**, 417; *C.-B.* **1899** I, 709); H. Haefelin (*Rev. intern. falsific.* **11**, 58; *C.-B.* **1898** I, 1064); R. Hefelmann (*C.-B.* **1888**, 617; *J. B.* **1888**, 2543); Otto Hehner (*Analyst* **16**, 141; *C.-B.* **1891** II, 503); J. George Heid (*Z. angew. Chem.* **1896**, 679; *C.-B.* **1897** I, 127); H. Jay u. Dupasquier (*Compt. rend.* **121**, 260; *C.-B.* **1895** II, 505); K. Jacobi (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 91; *C.-B.* **1904** I, 753); Jorissen (*Rev. intern. falsific.* **4**, 14; *C.-B.* **1890** II, 609); L. de Koningh (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 55; *C.-B.* **1897** I, 944; *J. Am. Chem. Soc.* **19**, 385; *C.-B.* **1897** II, 69); Gerhard Krüss u. Anton Karl Reischle (*Z. anorg. Chem.* **4**, 111; *C.-B.* **1893** II, 151);

Victor Lenher u. J. S. C. Wells (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 417; *C.-B.* **1899** II, 144); Henri Moissan (*Compt. rend.* **116**, 1087; *Ber.* **26**, Ref. 503; *C.-B.* **1893** II, 151); Clemente Montemartini (*Gazz. chim. ital.* **28** I, 344; *C.-B.* **1898** II, 314); H. N. Morse u. W. M. Burton (*Am. Chem. J.* **10**, 154; *J. B.* **1888**, 2543); F. Mylius u. A. Meusser (*Ber.* **37**, 397; *C.-B.* **1904** I, 753); A. Partheil u. J. Rose (*Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **5**, (1902) 1049; *C.-B.* **1903** I, 95); Planchon u. Vuaflart (*J. Pharm. Chim.* [6] **4**, 49; *C.-B.* **1896** II, 515); Johannes Prescher (*Arch. Pharm.* **242**, 194; *C.-B.* **1904** I, 1372); H. Reinsch (*Ber.* **14**, 2325; *J. B.* **1881**, 1173); W. van Rijn (*Pharmaceutisch Weekblad* **40**, (1903) 1013; *C.-B.* **1904** I, 215); H. Rose (*Pogg.* **80**, 262; *Ber. Berl. Akad.* **1850**, 201; *Pharm. C.-B.* **1850**, 584; *Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, (1851) 361; *Instit.* **1851**, 14; *Chem. Gaz.* **1850**, 381; *J. B.* **1850**, 588); B. Röse (*Z. angew. Chem.* **1888**, 623; *J. B.* **1888**, 2605); G. A. Le Roy (*Bull. soc. ind. de Rouen* **21**, 62; *Chem. Ztg.* **17**. *Rep.* 163; *C.-B.* **1893** II, 291); George W. Sargent (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 858; *C.-B.* **1899** II, 886); Milton F. Schaak (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, (1903) 699; *C.-B.* **1904** I, 615); Schaffgotsch (*Pogg.* **107**, 427; *J. prakt. Chem.* **78**, 380; *J. B.* **1859**, 661); Schneider u. Gaab (*Pharm. C.-H.* **37**, 672; *C.-B.* **1896** II, 878); E. Schweizer (*Pharm. C.-H.* **1850**, 372; *J. B.* **1850**, 590); R. T. Thomson (*City-Anal. Soc. Repts.* **1895**, 3; *Analyst* **21**, (1896) 64; *C.-B.* **1896** I, 868); C. Le Neve Foster (*Chem. N.* **35**, 127; *J. B.* **1877**, 1050); Vadam (*J. Pharm. Chim.* [6] **8**, 109; *C.-B.* **1898** II, 678); A. Villiers u. M. Fayolle (*J. Pharm. Chim.* [6] **2**, 241: *Ann. d'hyg.* **1895**, Sept.; *C.-B.* **1895** II, 842); E. Zschimmer (*Chem. Ztg.* **25**, 44; *C.-B.* **1901** I, 421).

2. *Titrimetrische Bestimmung.* — Vgl. besonders: A. Joly (*Ann. Chim. Phys.* [6] **5**, 140; *Compt. rend.* **100**, 103; *Chem. N.* **51**, 56; *J. B.* **1885**, 1920); Allen (*Pharm. Trans.* [3] **985**, 902; *C.-B.* **1889** II, 53); F. Parmentier (*Compt. rend.* **113**, 41; *Ber.* **24**, Ref. 802; *C.-B.* **1891** II, 502); R. T. Thomson (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 432; *C.-B.* **1893** II, 287); L. Barthe (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, 163; *C.-B.* **1894** I, 603); M. Hönig u. G. Spitz (*Z. angew. Chem.* **1896**, 549; *C.-B.* **1896** II, 802); G. Jörgensen (*Pharm. C.-H.* **36**, 545; *C.-B.* **1895** II, 803; *Z. angew. Chem.* **1897**, 5; *C.-B.* **1897** I, 334; *Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **11**, 154; *C.-B.* **1906** Ia, 1053); Copaux (*Compt. rend.* **127**, (1898) 756; *C.-B.* **1899** I, 62); L. C. Jones (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **8**, 127; *Z. anorg. Chem.* **21**, 169; *C.-B.* **1899** II, 791; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, 147; *C.-B.* **1899** I, 903; *Z. anorg. Chem.* **20**, 212; *C.-B.* **1899** I, 1166); Bernhard Fischer *Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.* **3**, 17; *C.-B.* **1900** I, 515); Alfred Stock (*Compt. rend.* **130**, 516; *C.-B.* **1900** I, 734); Jules Wolff (*Compt. rend.* **130**, 1128; *C.-B.* **1900** I, 1242); Lührig (*Pharm. C.-H.* **42**, 50; *C.-B.* **1901** I, 538).

3. In Verbandstoffen: Utz (*Pharm. Ztg.* **45**, 840; *C.-B.* **1900** II, 1182); G. Frerichs (*Ap.-Ztg.* **15**, (1900) 832, 839 u. 849; *C.-B.* **1901** I, 210). — In organischen Verbindungen: Fr. Landolph (*Ber.* **12**, 1586; *J. B.* **1879**, 1062).

γ) Kritische Studien über die Bestimmung. — Vgl. besonders: H. Rose (*Pogg.* **80**, 262; *J. B.* **1850**, 289); H. Gilbert (*Z. angew. Chem.* **1893**, 531; *C.-B.* **1893** II, 773); Reischle (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 111). — Vgl. ferner die Zusammenstellungen: *Z. anal. Chem.* **33**, (1894) 370; **39**, (1900) 465.

δ) *Trennung.* — 1. Von Basen: H. Rose (*Pogg.* **80**, 262; *Ber. Berl. Akad.* **1850**, 201; *Pharm. C.-B.* **1850**, 584; *J. B.* **1850**, 589); s. auch Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl., 84); E. Schweizer (*Mitteil. der naturf. Gesellsch. in Zürich*, **1850**, 1; *Pharm. C.-B.* **1850**, 372; *J. B.* **1850**, 590); Wöhler (*Ann.* **141**, 268; *J. B.* **1867**, 836). — 2. Von Aluminium: Wöhler (*Ann.* **141**, 268; *J. prakt. Chem.* **101**, 127; *C.-B.* **1867**, 591). — 3. Von Eisen auf elektrolytischem Wege: H. N. Warren (*Chem. N.* **55**, 62; *J. B.* **1887**, 2379). — 4. Von H_3PO_4; H. Rose; L. de Koningh (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 385; *C.-B.* **1897** II, 69); Rodger J. Manning u. William R. Lang (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 397; *C.-B.* **1906** IIa, 819).

ε) Bestimmung der Perborate: E. Rupp u. J. Mielck (*Arch. Pharm.* **245**, 5; *C.-B.* **1907** I, 1353).

BOR UND STICKSTOFF.

Übersicht: A. *Bornitrid*, S. 436. — B. *Borimid*, S. 440. — C. *Boramid*, S. 441. — D. *Hydrazinborate*, S. 441. — E. *Ammoniumborate*, S. 441. — *Ammoniumperborate*, S. 443.

A. *Bornitrid.* BN. — *Literatur:* Balmain (*Phil. Mag. J.* **21**, (1842) 170; **22**, (1843) 467; **23**, (1843) 71; **24**, (1844) 191; *Berzel. J. B.* **24**, (1845) 81 u. 187; **25**, (1846) 87); Wöhler (*Berzelius Lehrb.* 5. Aufl. **3**, 113; *Ann.* **74**, 70; *Pogg.* **79**, 467; *Pharm. C.-B.* **1850**, 289; *J. B.* **1850**, 279); Marignac (*Arch. phys. nat.* **17**, 159; *Ann.* **79**, 247; *J. B.* **1851**, 323); H. Sainte-Claire Deville u. Wöhler (*Ann.* **105**, (1858) 69 u. 259; *Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 81; *J. B.* **1857**, 92); Darmstadt (*Ann.* **151**, 255; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 348;

J. B. **1869**, 238); ALFRED STOCK u. MARTIN BLIX (*Ber.* **34**, 3039; *C.-B.* **1901** II, 1035); L. MOESER u. W. EIDMANN (*Ber.* **35**, 535; *C.-B.* **1902** I, 623).

a) *Bildung.* — 1. Beim Weißglühen von amorphem Bor im Stickstoffstrome. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. WÖHLER. Bei Darst. von kristallisiertem Bor mit Hilfe von Al (s. S. 390 (2, a)) findet sich das vom Al nicht aufgenommene Bor in graues gesintertes BN verwandelt, welches durch Schmelzen mit KNO_3 fast weiß erhalten wird. In dieser Masse zeigen sich Drusen von farblosen durchsichtigen mkr. Kristallen, wahrscheinlich kristallisiertes Bornitrid. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. WÖHLER. — N wirkt auf amorphes Bor noch nicht bei 900° ein, doch bildet sich BN leicht bei 1200°. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689; *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 296; *C.-B.* **1895** II, 857). — 2. Bei heftigem Weißglühen eines Gemenges von 4 T. B_2O_3 mit 1 T. Kohlepulver im Stickstoffstrome. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. WÖHLER. — Die B. des BN wird unter sonst gleichen Umständen mit zunehmendem Drucke größer. Ein erhitztes Gemisch aus 3 g H_3BO_3 und 2 g Kohle lieferte, 15 Minuten lang in N zur hellen Rotglut unter gewöhnlichem Drucke erhitzt, 0.014 g BN, unter 25 Atm. 0.019 g und bei 66 Atm. Druck 0.032 g. W. HEMPEL (*Ber.* **23**, (1890) 3392; *C.-B.* **1891** I, 125). — 3. Amorphes Bor entzündet sich in trockenem N_2O, H. DAVY (*Chemical and philosophical researches chiefly concerning nitrous acide, London* **1800**), oder NO noch unter der Glühhitze und verbrennt mit blendender Feuererscheinung zu B_2O_3 und BN nach: $5B + 3NO = B_2O_3 + 3BN$; kristallisiertes Bor zersetzt bei Glasschmelzhitze NO nicht. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. WÖHLER. — 4. Amorphes, vorher schwach geglühtes Bor verwandelt sich beim Glühen in getrocknetem NH_3 unter Feuerscheinung und Entw. von H in hellgraues Bornitrid. SAINTE-CLAIRE DEILLE u. WÖHLER. — 5. Beim Glühen von Borax, WÖHLER, von B_2O_3, H. ROSE (*Pogg.* **80**, 262; *Ber. Berl. Akad.* **1850**, 201; *Pharm. C.-B.* **1850**, 584; *J. B.* **1850**, 588), mit NH_4Cl, nicht mit $(NH_4)NO_3$. ROSE. Beim Glühen von Borax mit entwässertem $K_4Fe(CN)_6$, WÖHLER, von B_2O_3 mit KCN, $Hg(CN)_2$, CNS oder Mellon, BALMAIN, oder mit Harnstoff. DARMSTADT. — Die B. des BN beim Glühen mit NH_4Cl erfolgt im wesentlichen nach folgenden Einzelvorgängen: beim schwachen Erhitzen bis zur dunklen Rotglut bildet sich wenig oder kein BN und die Einw. verläuft in der Hauptsache nach: $2NH_4Cl + Na_2B_4O_7 = 2NaCl + 2NH_3 + 2B_2O_3 + H_2O$. Beim starken Glühen wirkt das entstandene NH_3 auf das gleichfalls entstandene B_2O_3 unter B. von BN nach: $B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O$ ein. L. MOESER u. W. EIDMANN. — 6. Die aus BCl_3 und NH_3 entstehende weiße Verb. verwandelt sich, wenn ihr Dampf mit NH_3 durch ein glühendes Rohr getrieben wird, in weißes, beim Erhitzen an der Luft schön leuchtendes Bornitrid. C. A. MARTIUS (*Ann.* **109**, 80; *C.-B.* **1859**, 221; *J. B.* **1858**, 71). — 7. Durch Einw. von $C_2H_5.NH_2$ auf BCl_3 wird eine schmelzbare Verb. erhalten, welche sich bei 200° unter B. von BN zersetzt. GUSTAVSON (*Z. Chem.* [2] **6**, 521). — Beim Erhitzen von Borimid oder Borimidchlorhydrat über 130°. A. STOCK u. M. BLIX. — Beim Erhitzen von B_2O_3 in NH_3 nach: $B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O$. Erhitzt man reines B_2O_3 in NH_3 zum Glühen, so findet eine nur geringe, oberflächliche B. von BN statt, da die entstehende Rinde von BN den weiteren Zutritt von NH_3 verhindert. Gute Einw. wird dagegen erzielt, wenn man ein Gemenge von 1 T. B_2O_3 mit 2 T. $Ca_3(PO_4)_2$ anwendet. Die B. des BN macht sich durch das Auftreten H_3BO_3 enthaltender Wasserdämpfe bemerkbar. Die Einw. erfolgt bei der Temp. des Verbrennungsofens nur langsam, sehr leicht dagegen im Gebläseofen. L. MOESER u. W. EIDMANN.

b) *Darstellung.* — 1. Man glüht ein trockenes und inniges Gemenge von 1 T. entwässertem Borax mit 2 T. NH_4Cl (von 7 T. geschmolzenem, sehr fein zeriebenem B_2O_3 und 9 T. Harnstoff, DARMSTADT) im Platintiegel, kocht die zerriebene Masse mit viel HCl enthaltendem W. und wäscht mit h. W. aus. So bleibt noch B_2O_3 beigemengt, welches durch vorsichtiges Behandeln mit HFl nur z. T. entfernt werden kann. WÖHLER. Beim Auswaschen mit HCl-freiem W. geht das BN durch das Filter. DARMSTADT. — Ein Nachteil dieser Methode besteht darin,

daß der größte Teil des NH_4Cl, ohne einzuwirken, verdampft und infolgedessen nur geringe Mengen von BN erhalten werden. Beim Erhitzen von Borax im Dampfe von NH_4Cl verwandelt sich der geschmolzene Borax nur an der Oberfläche in BN, der dann den weiteren Zutritt des Dampfes verhindert. Eine gute Einw. erzielt man dagegen bei Anwendung einer Mischung von Borax mit schwer schmelzbaren, indifferenten Stoffen, wie $Ca_3(PO_4)_2$. Man entwässert zu diesem Zwecke gleiche Teile der Substanzen durch Erhitzen im hessischen Tiegel, erhitzt die erhaltene poröse Masse in einem Verbrennungsrohre zum Glühen und leitet Dampf von NH_4Cl darüber. Bei der Temp. des Verbrennungsofens werden etwa 50% der berechneten Menge BN erhalten. L. Moeser u. W. Eidmann. — S. auch G. N. Tucker (*Dingl.* **242**, 428; *J. B.* **1881**, 1258). — 2. Man glüht entwässertes $K_4Fe(CN)_6$ mit wasserfreiem Borax, kocht die Masse nacheinander mit HCl, W., KOH und nochmals mit HCl aus, schmilzt sie zur Entfernung der Kohle bei gelinder Wärme mit KNO_3 und wäscht mit W. aus. Wöhler. — 3. Man erhitzt entweder ein Gemenge von 7 T. B_2O_3 mit 20 T. KCN oder von 3 T. B_2O_3, 2 T. S und 24 T. $Hg(CN)_2$, oder von 7 T. B_2O_3 mit 9 T. Mellon zur Weißglut und behandelt die Masse im ersteren Falle mit sd. W. und mit Königswasser. Balmain. — 4. Man verdampft eine wss. Lsg. von H_3BO_3 mit NH_4Cl zur Trockene und glüht den Rückstand unter Luftabschluß. Man erhält weniger BN, wenn man H_3BO_3 und NH_4Cl trocken erhitzt und gar kein BN, wenn die abgedampfte Masse bei Luftzutritt erhitzt wird. H. Rose. — 5. Man erhitzt Borimid oder Borimidchlorhydrat, wobei sie nach: $B_2(NH)_3 = 2BN + NH_3$, bzw. $B_2(NH_3),3HCl = 2BN + NH_4Cl + 2HCl$ zerfallen. A. Stock u. M. Blix. Nur auf diese Weise scheint reiner BN dargestellt werden zu können. L. Moeser u. W. Eidmann. — 6. Ein Gemenge von 1 T. feingepulverter H_3BO_3 mit 2 T. reinem $Ca_3(PO_4)_2$ wird in einem hessischen Tiegel durch Erhitzen entwässert. Man umgeht auf diese Weise das lästige und schwierige Pulvern des geschmolzenen B_2O_3 und erhält gleichzeitig ein sehr inniges und poröses Gemenge. Nachdem man durch den durchlochten Deckel des Tiegels ein bis auf den Boden reichendes langes Thonrohr eingeführt hat, wird das Ganze in einen Gebläseofen gesetzt, durch dessen Deckelöffnung das mit der NH_3-Zuleitung verbundene Thonrohr herausragt; das NH_3 wird in lebhaftem, jedoch nicht zu schnellem Strome eingeleitet. Nach dem Erkalten reibt man den Tiegelinhalt mit wenig W. zu einem zarten Brei an, den man in ein Becherglas spült und mit einer zur Lsg. des angewandten $Ca_3(PO_4)_2$ genügenden Menge HCl versetzt, verdünnt mit W. und erhitzt bis zum Sieden. Nach dem Erkalten wird das ungelöst gebliebene BN durch wiederholtes Dekantieren mit HCl-haltigem W. vom Ca und von der H_3PO_4 befreit und auf einem Filter mit k. W. bis zur Entfernung der HCl ausgewaschen. Der auf Thonplatten abgestrichene Rückstand muß im Vakuumexsikkator zur vollständigen Trockene gebracht werden, da er in der Wärme starke Zers. erleidet. — Ausbeute 80 bis 90% der angewandten Borsäure. — L. Moeser u. W. Eidmann.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes, leichtes Pulver, welches auch bei 500-facher Vergrößerung vollständig amorph, körnig und milchweiß erscheint. Wöhler; Balmain. Nach 4) weißgrau gefärbt. H. Rose. Nach 6) weißes, amorphes, mehr oder weniger voluminöses Pulver. Manchmal, namentlich, wenn man die Umsetzung bei möglichst niederer Temp. bewirkt, wird das BN in Form einer farblosen Gallerte erhalten, die beim Eintrocknen eine harte, spröde, sehr reaktionsfähige Masse liefert. L. Moeser u. W. Eidmann. — Scheint in zwei Modifikationen zu bestehen, da sich das nach 5) erhaltene Prod. durch größere Reaktionsfähigkeit auszeichnet. A. Stock u. M. Blix. — Läßt sich auf der Haut talkartig verreiben und erteilt ihr große Glätte. Wöhler; Balmain. — Vollkommen feuerbeständig, Wöhler, Balmain, unschmelzbar. H. Rose. Das nach 5) erhaltene BN verwandelt sich bei kurzem Glühen im Platintiegel vor dem Gebläse in die weniger reaktionsfähige Modifikation. A. Stock u. M. Blix. — Entzündet sich nicht beim Erhitzen an der Luft und verbrennt nicht, wenn es in O geglüht wird, wohl aber in der durch O angeblasenen Alkoholflamme unter B. von B_2O_3-Dampf mit schwacher, grünlichweiser Flamme. Wöhler. — Phosphoresziert (besonders stark nach dem

Glühen in Cl, DARMSTADT) an der Kante einer Flamme glänzender als andere Körper mit grünlichweißem Lichte und oxydiert sich dabei sehr langsam. WÖHLER; BALMAIN. Ein größerer Gehalt an H_3BO_3 verhindert das Leuchten. L. MOESER u. W. EIDMANN.

d) *Chemisches Verhalten.* — Erleidet keine Veränderung beim Glühen in Wasserstoff. WÖHLER. — Cl wirkt bei mäßiger Glühhitze nicht ein; bei sehr starkem Glühen wird langsam BCl_3 gebildet. WÖHLER; DARMSTADT. — Verändert sich beim Glühen in J nicht, DARMSTADT, beim Schmelzen mit Aluminium ebenfalls nicht. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. WÖHLER. — Geht mit Metallen keine Verbb. ein. MARIGNAC. Gegen BALMAIN, welcher *Borstickstoffmetalle* beschrieb. — Wasserdampf zersetzt BN bei mäßiger Glühhitze in NH_3 und B_2O_3 bzw. H_3BO_3; auch beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohre auf 200° erfolgt dieselbe Zersetzung. WÖHLER; G. N. TUCKER. Das nach 5) erhaltene BN wird von k. W. beim Stehen langsam, von sd. W. ziemlich leicht zersetzt, wird aber nach kurzem Glühen im Platintiegel von sd. W. nicht mehr angegriffen. A. STOCK u. M. BLIX. — In W. ist BN unl., zersetzt sich aber langsam damit beim Kochen; auch schon bei gewöhnlicher Temp. erleidet es durch W. eine, wenn auch geringe Zers., denn feuchtes BN entwickelt beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen Ammoniak. — SO_2 wird beim Erhitzen mit BN zum Teil unter Abscheidung von S reduziert; die B. von B_2O_3 verhindert eine vollständige Umsetzung. L. MOESER u. W. EIDMANN. — Wird durch h. konz. H_2SO_4 sehr langsam unter B. von $(NH_4)_2SO_4$, durch HFl etwas leichter unter B. von NH_4BFl_4 zersetzt. WÖHLER. — Wss. HCl verwandelt es beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bei 160° bis 200° vollständig in H_3BO_3 und NH_4Cl. DARMSTADT. — Beim Schmelzen mit BN werden CrO_3 zu Cr_2O_3, MoO_3 zu blauem Oxyd, As_2O_3 und Sb_2O_3 zu As bzw. Sb reduziert. — Das nach 5) erhaltene BN wird von wss. NH_3 schnell gelöst. — Wss. KOH greift nicht an, schmelzendes KOH entwickelt reichlich NH_3. WÖHLER. Das nach 5) erhaltene BN wird durch h. verd. KOH schnell unter Entw. von NH_3 gelöst; nach kurzem Glühen im Platintiegel vor dem Gebläse wird es von kochender Alkalilösung nicht im geringsten angegriffen; nur schmelzendes Alkali löst es leicht auf. A. STOCK u. M. BLIX. — Metalloxyde, wie PbO, CuO oder HgO, werden beim Glühen mit BN unter B. von NO oder N_2O_3 ohne Feuererscheinung reduziert. WÖHLER. Auch Bi_2O_3 und CdO werden durch BN unter gleichzeitiger B. von Borat und NO reduziert, wobei CdO einen Metallspiegel liefert; andere Oxyde, wie ZnO oder Fe_2O_3, werden nicht angegriffen. — Bei dem vorsichtigen Zusammenschmelzen von BN mit Na_2O_2 erfolgt eine Oxydation zu Borat und Nitrat; trägt man jedoch BN in geschmolzenes Na_2O_2 ein, so wird es unter Feuererscheinung, Entw. von N und B. von Borat reduziert. L. MOESER u. W. EIDMANN. — Bildet beim Glühen mit K_2CO_3 neben KBO_2 auch KOCN nach: $BN + K_2CO_3 = KBO_2 + KOCN$ ohne andere Prodd.; bei Überschuß von BN entsteht auch KCN. WÖHLER. Setzt man BN mit K_2CO_3 und Kienruß innig gemischt der Dunkelrotglut aus, so bilden sich Cyanide nach: $4BN + 3K_2CO_3 + 2C = K_2B_4O_7 + CO_2 + 4KCN$. Setzt man Eisenfeilspäne hinzu, so entstehen Alkaliferrocyanide. J. R. MOÏSE (*D. R.-P.* 91708 (1895); *C.-B* **1897** II, 156). — Beim Erhitzen mit $Pb(NO_3)_2$ bleibt Bleiborat zurück. WÖHLER. — Beim Erhitzen von BN mit NH_4Fl und überschüssiger, konz. H_2SO_4 erfolgt eine vollständige Umsetzung unter B. von $(NH_4)_2SO_4$ und BFl_3. L. MOESER u. W. EIDMANN. — Erleidet keine Veränderung beim Glühen in CO_2. WÖHLER. CO_2 wird beim Erhitzen mit BN zum Teil zu CO reduziert; die B. von B_2O_3 verhindert eine vollständige Umsetzung.

L. MOESER u. W. EIDMANN. — Verändert sich nicht beim Glühen im Dampfe von CS_2. DARMSTADT.

	Berechnet von A. STOCK u. M. BLIX	MARIGNAC 1)		MARIGNAC 2)	DARMSTADT 1)	DARMSTADT 2)	A. STOCK u. M. BLIX 5)
N	56.00	45.56	bis	45.98	53.31	51.93	55.32
B	44.00	40.91	„	40.40	42.57	42.74	43.22
NB	100.00	86.47	bis	86.38	95.88	94.67	98.54

Ber. 56.24% N, gef. 48.13, 49.63, 50.77, 51.36%; ber. 43.76% B, gef. 41.93, 41.61, 40.88, 40.87, 40.38%, WÖHLER. Gef. 47.6 bis 53.8% N. L. MOESER u. W. EIDMANN.

Aus H_3BO_3 und KCN: 1) oder aus H_3BO_3, $Hg(CN)_2$ und S: 2). MARIGNAC. — Aus Borax und NH_4Cl 1), aus H_3BO_3 und Harnstoff 2), DARMSTADT (*Dissertation, Göttingen* **1869**). Der Verlust wird der Beimengung von B_2O_3 zugeschrieben. — Aus Borax und NH_4Cl. WÖHLER.

B. $B_2(NH)_3$. *Borimid.* — 1. Man erwärmt $B_2S_3,6NH_3$ (s. dieses) mehrere Stunden in einem trockenen Strome von H oder NH_3 auf 115° bis 120°. ($B_2S_3,6NH_3 = 3NH_4SH + B_2(NH)_3$). Das so erhaltene Prod. ist durch einige % S verunreinigt. — 2. Man zerreibt Borsulfidsulfhydrat möglichst schnell und fein, erhitzt es in einem engen U-Rohre im H_2SO_4-Bade auf 75° und läßt dann NH_3 in ganz langsamem Strome hinzutreten. Sobald die Hauptreaktion beendet ist (aus dem an dem offenen Schenkel des U-Rohres aufgesetzten Natronkalkrohr entweicht dann NH_3), was bei Verarbeitung von etwa 3 g Sulfhydrat 12 bis 15 Stunden dauern muß, leitet man bei 115° bis 120° mehrere Tage lang einen schnellen Strom von NH_3 über die Substanz. Um den Schwefelgehalt des Prod. möglichst weit herabzudrücken, empfiehlt es sich, das Imid aus dem U-Rohre herauszunehmen, schnell ganz fein zu pulvern und nochmals tagelang bei 115° mit NH_3 zu behandeln. A. STOCK u. M. BLIX (*Ber.* **34**, 3043; *C.-B.* **1901** II, 1035). — 3. Bei der Einw. von BCl_3 auf NH_3 aus dem zuerst gebildeten $B(NH_2)_3$ (s. dieses), kann es, da es in fl. NH_3 swl. ist, leicht rein gewonnen werden, A. JOANNIS (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1106; *C.-B.* **1903** I, 275), von BBr_3 auf NH_3. Bei 0° verläuft die Rk. nach: $2BBr_3 + 27NH_3 = 6(NH_4Br,3NH_3) + B_2(NH)_3$. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **139**, 364; *C.-B.* **1904** II, 685).

Weißes, leichtes Pulver, welches bei 125° bis 130° NH_3 abzugeben beginnt und bei höherer Temp. quantitativ nach: $B_2(NH)_3 = 2BN + NH_3$ zerfällt. — Unl. in absol. A., Ae., CS_2 und fl. NH_3. — Es gibt kein Lösungsmittel, welches $B_2(NH)_3$ nicht zersetzt. — Zersetzt sich mit W. unter starkem Erwärmen in H_3BO_3 und NH_3. — Bei zwölfstündigem Schütteln mit fl. NH_3 verändert es sein Aussehen, vermehrt sein Vol. und gleicht dem schleimigen $Al(OH)_3$; nach dem Verdampfen hinterbleiben dünne Krusten; eine Umwandlung in das Amid ist dabei keinesfalls eingetreten. — Setzt man dem fl. NH_3 etwas S zu, so löst sich das Imid bei 100° leicht mit dunkelblauer Farbe auf; bei Verdampfen des NH_3 hinterbleibt ein tiefblau gefärbter, an trockener Luft beständiger, amorpher Körper, der sich mit W. zu einer violett gefärbten, sich beim Stehen langsam, auf Zusatz von Säuren sofort unter Abscheidung von Schwefelmilch zersetzenden Fl. und auch in wasserfreiem A. mit intensiv violetter Farbe löst. — Reagiert mit HCl heftig unter starker Erwärmung und B. von $B_2(NH)_3,3HCl$. (Vgl. S. 462.) A. STOCK u. M. BLIX.

			A. STOCK u. M. BLIX		
2B	32.84		32.52	32.53	
3N	62.69		62.50	62.56	
3H	4.47		4.46	4.49	
		S	0.81	0.51	0.86
$B_2(NH)_3$	100.00				

Der S liegt wahrscheinlich als elementarer S vor, kann aber durch sd. CS_2 nicht entfernt werden. A. STOCK u. M. BLIX.

C. $B(NH_2)_3$. *Boramid.* — Bei Einw. von BCl_3 auf NH_3. — Die Rk. verläuft bei —23° nach: $BCl_3 + 15NH_3 = 3(NH_4Cl,3NH_3) + B(NH_2)_3$, bei 0° nach: $BCl_3 + 6NH_3 = 3NH_4Cl + B(NH_2)_3$. Wird nicht jegliche Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden, so bildet sich $B_2(NH)_3$, vgl. bei B,3). — Kann von dem NH_4Cl durch Auswaschen mit fl. NH_3 nur unter großen Verlusten getrennt werden. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1106; *C.-B.* **1903** I, 275).

D. *Hydrazinborate.* a) $(N_2H_4)_2(B_2O_3)_6$. — Entsteht aus b,α) bei 250° bis 260°. — Zerfällt beim Erhitzen auf über 260° in B_2O_3 und N_2H_4 und kann deshalb zur Darst. von wasserfreiem N_2H_4 dienen. A. DSCHAWACHOW (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 227; *C.-B.* **1902** I, 1393).

b) $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_3$. α) *Wasserfreies.* — Entsteht aus b,β) bei 100°. — Geht bei 250° bis 260° in a) über. DSCHAWACHOW.

β) *Mit 5 Mol. H_2O.* — Bildet sich beim Trocknen von b,γ) im Exsikkator über H_2SO_4. — Geht bei 100° in b,α) über. DSCHAWACHOW.

γ) *Mit 10 Mol. H_2O.* — Fügt man die Base (in 50%iger Lsg.) zur Säure bis zur amphoteren Rk. und konz. die Fl. zuerst auf dem Wasserbade und dann im Exsikkator, so erhält man rhombische Kristalle von dieser Zus. — Verwittert leicht und geht beim Trocknen im Exsikkator über H_2SO_4 in b,β) über. DSCHAWACHOW.

E. *Ammoniumborate.* a) *Allgemeines.* — Es scheinen nur zwei Salze, das Diborat, $(NH_4)_2O,2B_2O_3,5H_2O$, und das Pentaborat, $(NH_4)_2O,5B_2O_3,8H_2O$, sichergestellt zu sein. A. ATTERBERG (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 351; *J. B.* **1874**, 231; *Z. anorg. Chem.* **48**, 371; *C.-B.* **1906** Ib, 1222). — Wärmeentwicklung bei der Einw. von NH_3 auf H_3BO_3: B_2O_3 (1 Äqu. kristallisierte Säure, d. h. 70 g wasserfrei, in 4 Liter Fl.) + NH_3 (1 Äqu. in 2 Litern) .... 8.93 Kal., + NH_3 (zweites Äqu.) .... 2.62 Kal., + NH_3 (drittes Äqu.) .... 1.05 Kal., Summe 12.62 Kal. — B_2O_3 (obige Fl.) + NH_3 (1 Äqu. in 4 Litern) .... + 8.44 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 864; *J. B.* **1871**, 91).

b) $2(NH_4)_2O,B_2O_3,2H_2O$ (?) — BERZELIUS (*Pogg.* **2**, (1824) 126) erhielt einmal ein Ammoniumborat mit 30.31 % NH_3, 37.93 % B_2O_3, 31.73 % H_2O (ber. 32.38 % NH_3, 33.33 % B_2O_3, 34.29 % H_2O), welches (die von BERZELIUS bezweifelte Richtigkeit seiner Analyse angenommen) dieses Salz sein könnte. RAMMELSBERG (*Pogg.* **90**, 20; *J. B.* **1853**, 321).

c) $3(NH_4)_2O,4B_2O_3$. α) Mit $3H_2O$. — Man löst das Salz d) im verschlossenen Gefäße in w., sehr konz., wss. NH_3 und läßt erkalten. ARFVEDSON (*Pogg.* **2**, (1824) 130; *K. Sv. Akad. Handl.* **5**, (1822) 444; *Schw.* **8**, (1823) 7).

	Berechnet von RAMMELSBERG	ARFVEDSON
NH_3	20.85	21.55
B_2O_3	57.07	55.95
H_2O	22.08	22.50
$3(NH_4)_2O,4B_2O_3,3H_2O$	100.00	100.00

β) Mit $9H_2O$. — 100 T. H_3BO_3 absorbieren bei längerer Berührung mit gasförmigem NH_3 21 T. NH_3 (ber. für $3(NH_4)_2O,4B_2O_3,9H_2O$: 26.56 T. NH_3). ARFVEDSON.

d) $(NH_4)_2O,2B_2O_3,4H_2O$ *bzw.* $(NH_4)H(BO_2)_2,1^1/_2H_2O$. — Durch Auflösen von nicht zu viel H_3BO_3 in w., wss. NH_3, wobei die Temp. steigt, und langsames Abkühlen. GMELIN (*Schw.* **15**, (1815) 258). — Meist trübe, selten klare und durchsichtige Kristalle, die stark nach NH_3 riechen, an der Luft weiß, matt und undurchsichtig werden und in i) übergehen. GMELIN. RAMMELSBERG. — Tetragonal. a : c = 1 : 0.8283. Beobachtete Formen: a{100}, o{111}, m{110}, d{101}. Teils rhombendodekaedrische Kombination von a und o, teils tafelig nach (010), besonders bei Durchkreuzungszwillingen nach {011}. $(111):(1\bar{1}1) = {}^*65^\circ 5'$; $(111):(11\bar{1})$

= 99° 2′; (101):(011) = 53° 38′; (101):(10$\bar{1}$) = 100° 44′. Rammelsberg (*Pogg.* **90**, (1853) 20). Groth (*Chem. Kryst.* II, (1908) 731). — Löst sich in etwa 12 T. k. W.; beim Erhitzen entwickelt die Lsg. NH_3. — D. der Normallösung (ber. auf wasserfreie Substanz): 1.0678. — Volumvergrößerung von 1 Liter W. durch Aufl. von 1 Äq. Salz: 10.2 ccm. P. A. Favre u. C. A. Valson (*Compt. rend.* **77**, 802; *J. B.* **1873**, 88).

	Berechnet von Rammelsberg	L. Gmelin	Soubeiran	Laurent	Rammelsberg
$2NH_3$	12.90	12.5	13.54	12.6	12.72
$2B_2O_3$	52.96	51.0	50.00	52.0	51.96
$5H_2O$	34.14	36.5	36.46	35.4	
$(NH_4)_2O,2B_2O_3,4H_2O$	100.00	100.0	100.00	100.0	

Gef. 12.65 % NH_3, 49.20 % B_2O_3. d'Heureuse.

e) $2(NH_4)_2O,5B_2O_3,5H_2O$. — Arfvedson erwähnt ein Salz mit 12.88 % NH_3, 63.34 % B_2O_3 und 23.78 % H_2O, welches nach Rammelsberg vielleicht obiger Formel entspricht (für diese ber. von Rammelsberg: 12.50 % NH_3, 64.34 % B_2O_3 und 23.16 % H_2O).

f) $(NH_4)_2O,3B_2O_3,7H_2O$ *bzw.* $(NH_4)H_8(BO_3)_3$. — Wird in Lsg. dadurch erhalten, daß man H_3BO_3 in w. W. löst und die auf die obige Formel berechnete Menge von NH_3 zusetzt. — Bildet sich nur oberhalb 30° und zeichnet sich durch große Wasserlöslichkeit aus. — Wird zur Herstellung harter und abwaschbarer Gipsgegenstände verwandt. A. Schleisner (*D. R.-P.* 65271 (1891); *Ber.* **26**, (1893) Ref. 112).

g) $(NH_4)_2O,4B_2O_3,4H_2O$. — Als *Larderellit* an den Kratern der Borsäurelagunen. — Gelbweiß gefärbte, rhombische Tafeln mit Winkeln von 110° 6′. Bechi (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **17**, (1854) 129; **19**, (1855) 120; *J. prakt. Chem.* **61**, (1854) 438; **64**, (1855) 433; *J. B.* **1854**, 867). — Gelblichweiß gefärbt, perlmutterglänzend; manchmal auch schneeweiß. J. A. Rose (*Beiträge zur Kenntnis der Borsäure usw. Dissertation Erlangen* **1902**, 38). — Kristallform fraglich. Groth (*Tabellarische Übersicht der Mineralien,* 6. Aufl. (1898) 81). — Aus der Lsg. in h. W. kristallisiert das Salz $(NH_4)_2O,6B_2O_3,9H_2O$. Bechi. — Analysen bei Bechi sowie J. A. Rose. — Vgl. ferner unter i).

h) $(NH_4)_2O,5B_2O_3,8H_2O$. — Durch Versetzen einer h. Lsg. von H_3BO_3 mit NH_3 im Verhältnisse $1NH_3 : 3.5H_3BO_3$. — Kristallisiert schnell und ganz in den Formen des entsprechenden Kaliumsalzes (s. Bd. II, 1, 489) in rhombischen Doppelpyramiden und bildet sehr oft Zwillinge und Vierlinge. A. Atterberg.

	Berechnet	A. Atterberg Gefunden
B_2O_3	64.10	64.01
NH_3	6.23	6.26

i) $(NH_4)_2O,4B_2O_3,6H_2O$ *oder* $(NH_4)_2O,5B_2O_3,8H_2O$. — Durch Sättigen von w., konz. wss. NH_3 mit H_3BO_3 und langsames Abkühlen. Gmelin. — Kristallisiert stets beim Abdampfen der Lsg. der vorigen Salze in der Wärme oder beim Erhitzen von in wss. NH_3 gelöster H_3BO_3, solange noch NH_3 zu riechen ist. Rammelsberg. — Wasserhelle, luftbeständige Kristalle. — Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.9827 : 1 : 0.8201. Beobachtete Formen: o{111}, a{100}, c{001}, r{101}; o vorherrschend. Zwillinge nach r. (111) : (1$\bar{1}$1) = 64° 0′; (111) : ($\bar{1}$11) = 65° 16′; (111) : (11$\bar{1}$) = *81° 45′; (101) : ($\bar{1}$01) = 79° 0′. Ziemlich gut spaltbar nach b{010}. Optisch positiv, Achsenebene a. Rammelsberg (*Pogg.* **95**, (1855) 199). Groth (*Chem. Kryst.* II, (1908) 734). — Anfangs geschmacklos, dann von brennend bitterem Geschmack; reagiert auf Pflanzenfarben alkal. — L. in etwa 8 T. k. W.; auch die Lsg. verliert beim Kochen NH_3. Gmelin. — Schmilzt beim Erhitzen, hält aber beim Glühen noch NH_3 zurück. Laurent (*Compt. chim.* **1850**, 33; *Ann.* **76**, 257; *J. B.* **1850**, 256). — Gibt mit V_2O_5 Ammoniumtrivanadat. Ditte (*Compt. rend.* **102**, 1105; *J. B.* **1886**, 462).

Berechnet von Rammelsberg α) für $(NH_4)_2O,4B_2O_3,6H_2O$		β) für $(NH_4)_2O,5B_2O_3,8H_2O$		Gefunden Rammelsberg			
NH_3	7.43	$(NH_4)_2O$	9.55				10.21
B_2O_3	61.07	B_2O_3	64.03	62.7	63.13	63.20	
H_2O	31.50	H_2O	26.42				

Ältere Analysen bei L. GMELIN, ARFVEDSON, D'HEUREUSE. Siehe auch die Zusammenstellung der älteren Analysen bei LAURENT (*Ann.* **76**, (1850) 257). — RAMMELSBERG (*Pogg.* **95**, 199; *J. prakt. Chem.* **65**, 375; *Pharm. C.-B.* **1855**, 506; *J. B.* **1855**, 299) folgert die Formel β) aus dem Isomorphismus dieses Salzes mit dem entsprechend dargestellten Kaliumsalze. Für ein von SOUBEIRAN (*J. Pharm.* **11**, 34) untersuchtes Salz mit 7.24 % NH_3, 55.80 % B_2O_3 und 36.96 % H_2O nimmt RAMMELSBERG (*Pogg.* **90**, 21; *J. B.* **1853**, 321) die Formel $(NH_4)_2O,4B_2O_3,9H_2O$ an. (Ber. von RAMMELSBERG: 6.90 % NH_3, 56.61 % B_2O_3 und 36.96 % H_2O.)

F. *Ammoniumperborate.* a) NH_4BO_3. α) *Wasserfrei.* — 1. Bei längerem Verweilen von β) über P_2O_5. CONSTAM u. J. CORA BENNETT (*Z. anorg. Chem.* **25**, 265; *C.-B.* **1900** II, 1006). — 2. Neben $(NH_4)_2B_2Fl_2O_6$ bei der Einw. von H_2O_2 auf $(NH_4)HB_2Fl_2O_3$. Vgl. S. 456. — Geht bei der Einw. von H_2O_2 in b, α) über. G. PETRENKO (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 937; *C.-B.* **1902** I, 1192).

	Berechnet	CONSTAM u. BENNETT Gefunden				
NH_3	22.10	21.39	21.32	22.8		
O	20.76	20.33	20.23	20.32	20.59	20.55

β) *Mit ½ Mol. H_2O.* — Bei 24stündigem Aufheben von δ) über H_2SO_4. — Lange Zeit beständig. MELIKOFF u. L. PISSARJEWSKY (*Ber.* **31**, 953; *C.-B.* **1898** I, 1263).

γ) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Wird wie das entsprechende Natriumsalz dargestellt. (Vgl. Bd. II, 1, S. 422, C.) — Ist in W. weit löslicher und muß daher nach Oxydation der Lsg. der H_3BO_3 in Ggw. des überschüssigen NH_3 mit A. gefällt werden. — Undeutlich kristallinisch; verhält sich gegen W., Säuren und $KMnO_4$ ebenso wie das Natriumsalz. — Lösungswärme bei 16.39°: −9.025 Kal.; Zersetzungswärme bei 17.4°: −5.550 Kal.; die Zersetzungswärme des gelösten Salzes berechnet sich also zu +3.475 Kal. S. TANATAR (*Z. physik. Chem.* **26**, 133; *C.-B.* **1898** II, 171). — Gibt mit NESSLER'schem Reagens die bekannte Reaktion. J. BRUHAT u. H. DUBOIS (*Compt. rend.* **140**, 506; *C.-B.* **1905** I, 853).

β)	Berechnet	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY Gefunden
NH_4	20.93	20.75
H_2O_2	39.5	39.1

γ)	Berechnet	S. TANATAR Gefunden
NH_4	18.94	19.04
O	16.84	16.34 bis 16.41

δ) *Mit 3 Mol. H_2O.* — Man löst H_3BO_3 in 2.5%iger wss. Lsg. von H_2O_2, fügt NH_3 zu und fällt mit A. — Weiße, lamellenartige, isotrope Kristalle; in trockenem Zustande sehr beständig; verliert über H_2SO_4 kein NH_3, aber 1.5 Mol. H_2O. — Dissoziiert in wss. Lsg. und fängt an, nach NH_3 zu riechen; zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temp. in wss. Lsg., wobei O entwickelt wird; bei +45° ist die Entw. von O lebhafter und gleichzeitig entsteht NH_4NO_2. — Entwickelt mit verd. H_2SO_4 Hydroperoxyd, mit konz. H_2SO_4 Ozon und mit HCl Chlor. — Konstitution: $NH_4-O-B\langle{}^{O}_{O}|$. P. MELIKOFF u. L. PISSARJEWSKY.

	Berechnet	MELIKOFF u. PISSARJEWSKY Gefunden
H_2O_2	25.95	26.00
NH_4	13.74	13.91

b) NH_4BO_3,NH_4BO_4 bzw. $NH_4O.BO_2,NH_4O.OBO_2$. α) *Mit 1 Mol. H_2O.* — Entsteht bei der Einw. von 4 T. 11 % H_2O_2 auf NH_4BO_3 bei Zimmertemperatur und Fällung mit A. — Feinkristallinisches Salz. Gef. 17.6 % NH_3, 11.76 % B, 26.6 % akt. O. (Das Minus an O ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die

Füllung bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde.) — Verliert im Exsikkator $^1/_2$ Mol. Wasser. G. PETRENKO; O. N. CHRISTENSEN. (Vgl. *Danske Vidensk. Selks. Forh.* **1904**, Nr. 6.)

β) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Bildet sich bei der Einw. von H_2O_2 auf NH_4BO_3 und Fällung mit A. bei niederer Temp. — Gef. 16.1% NH_3, 22.9% akt. O. — G. PETRENKO.

BOR UND SCHWEFEL.

Übersicht: A. Borsulfide, S. 444. — B. Borsulfide mit H_2S, S. 447. — C. B_2O_3,SO_3, S. 447. — D. Borschwefelsäuren, S. 447. — E. $B_2S_3,6NH_3$, S. 448.

A. *Borsulfide.* a) B_4S(?). — 1. Beim Erhitzen von amorphem Bor im Strome von H_2S bleibt ein schwarzes Prod. zurück, welches ein wahres Sulfid zu sein scheint. — 2. Entsteht auch beim Erhitzen von B_2S_3 in H infolge Reduktion. — Bildungswärme: B_4 (amorph) + S (fest) = B_4S . . . . . 14.5 Kal. — Zersetzungswärme: $3B_4S + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S + 10B$ . . . . 97 Kal. — Gibt beim Erhitzen auf 300° nur ein geringes Sublimat von B_2S_3; bei stärkerem Erhitzen wird S infolge der Dissoziation des Sulfides in Freiheit gesetzt. Ein einfaches Gemisch von Bor und B_2S_3 würde unter diesen Umständen ein starkes Sublimat von Nadeln des B_2S_3 geben. — Zersetzt sich mit W. außerordentlich lebhaft, indem H_2S entwickelt, H_3BO_3 gelöst und amorphes Bor abgeschieden wird; die Rk. verläuft nach: $3B_4S + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S + 10$ B. — Keine analytischen Angaben. — P. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 216; *C.-B.* **1891** II, 612). S. auch S. 445.

b) B_2S_3. α) *Bildung.* — 1. Beim Glühen von Bor im Schwefeldampfe. BERZELIUS (*Pogg.* **2**, (1824) 145). Amorphes Bor verbindet sich mit S unter lebhafter Lichterscheinung bei 610° zu B_2S_3; die Rk. ist so indessen unvollständig, denn das gebildete B_2S_3 bedeckt das nicht angegriffene Bor und verhindert die vollständige Umwandlung. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689; *Compt. rend.* **115**, 204; *Ber.* **25**, Ref. 717; *C.-B.* **1892** II, 444). Vgl. auch G. GUSTAVSON (*Z. Chem.* **1871**, 418; *J. B.* **1871**. 256). — 2. Beim Glühen von Bor in H_2S. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann.* **105**, (1858) 72). Die Einw. erfolgt langsam und ist niemals vollständig, P. SABATIER (*Compt. rend.* **112**, 862; *Ber.* **24**, Ref. 550; *C.-B.* **1891** I, 959; *Bull. soc. chim.* [3] **6**, 215; *C.-B.* **1891** II, 612), sie erfolgt bei Hellrotglut und gibt vorzügliche Ausbeuten. H. MOISSAN. — 3. Beim Zusammenschmelzen von Bor mit PbS, WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, oder mit ZnS, As_2S_3, As_2S_5 und Sb_2S_3. So entsteht B_2S_3 unter Freiwerden von Zn, As oder Antimon. H. MOISSAN. — 4. Beim Glühen von B_2O_3 oder Boraten im Dampfe von CS_2. FREMY (*Compt. rend.* **35**, 27; *J. Pharm.* [3] **22**, 241; *J. prakt. Chem.* **57**, 106; *Ann.* **84**, 226; *J. B.* **1852**, 341; *Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, 312; *Compt. rend.* **36**, 178; *Pharm. C.-B.* **1853**, 113; *Chem. Gaz.* **1853**, 261; *J. B.* **1853**, 326); SKOBLIKOFF u. RADLOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* **12**, 319; *Pharm. C.-B.* **1854**, 464; *Chem. Gaz.* **1854**, 289; *J. B.* **1854**, 301). — 5. Bei Einw. von BJ_3 auf Schwefel. — 6. Bei Einw. des Dampfes von reinem und trockenem CS_2 auf Bor bei lebhafter Rotglut. H. MOISSAN. — 7. Beim Durchleiten eines Gemenges von H_2S und BCl_3 durch ein dunkelrotglühendes Rohr. — 8. Beim Erhitzen von B_2S_3,H_2S auf 300°. A. STOCK u. O. POPPENBERG (*Ber.* **34**, 399; *C.-B.* **1901** I, 663).

β) *Darstellung.* — 1. Man bringt ein Gemenge von gepulvertem, geschmolzenen B_2O_3 und Kienruß auf Kohlenschiffchen in einer Porzellanröhre zum starken Glühen und leitet Dampf von CS_2 darüber. In der durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage verdichten sich B_2S_3 und CS_2, während das aus dem Glase des Apparates gleichzeitig gebildete SiS_2 fast vollständig in den kälteren Teilen der Röhre zurückbleibt. Man filtriert in einer völlig trockenen Atmosphäre, am besten in Wasserstoff, den CS_2 ab und entfernt die letzten Reste desselben durch Erwärmen. Ohne Zusatz von C wird B_2O_3 von CS_2-Dampf nicht zersetzt. Es scheint sich zugleich eine kleine Menge einer höheren Verb. des Bor mit S (s. unten) zu bilden. FREMY. — 2. Man erhitzt amorphes Bor im Strome von H_2S bis zum gelinden Glühen. Der H_2S wird ohne Feuererscheinung zersetzt; es

sublimiert B_2S_3 und vielleicht eine Verb. von diesem mit H_2S; an der Stelle, an welcher das Bor gelegen hatte, bleibt ein braunes, zusammengesintertes Gemenge von amorphem Bor und B_2S_3 zurück. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Wenn man amorphes Bor in einem Rohre nahezu bis zum Erweichen des Glases im Strome von H_2S erhitzt, so wird von dem Gasstrome sehr fein kristallinisches, weißes B_2S_3 fortgeführt, während sich nahe an der erhitzten Stelle geschmolzenes, beim Erkalten durchsichtiges B_2S_3, weiterhin porzellanartiges und noch weiter schön kristallisiertes B_2S_3 absetzt; das glasige Prod. enthält überschüssigen Schwefel. Als Rückstand bleibt wahrscheinlich B_4S. (S. S. 444.) P. SABATIER. — Diese Methode liefert ausgezeichnete Resultate. — Man erhitzt reines, amorphes Bor in einem Porzellanschiffchen in H_2S auf helle Rotglut und fängt das gebildete Sulfid in einer großen, tubulierten Vorlage auf. So wird das Bor vollständig angegriffen; es bleibt bei Verwendung von nicht ganz reinem Bor nur eine Spur von Kohle oder von Borcarbid zurück; mit reinem Bor erhält man keinen Rückstand. H. MOISSAN. — Zur Vermeidung der B. von B_2S_5 wendet man nicht reinen H_2S, sondern ein Gemenge von diesem mit H an, wodurch die Dissoziation des H_2S verzögert wird; wendet man außerdem einen großen Überschuß von Bor an, so wird die B. von B_2S_5 sicher vermieden. Wasserdampf muß sorgfältig ferngehalten werden. H. GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, 595; *C.-B.* **1899** II, 1043; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, 352; *C.-B.* **1899** II, 1093). — Sehr billig kann man B_2S_3 aus dem von den Thermitwerken hergestellten Ferrobor gewinnen, indem man letzteres in einer langen Verbrennungsröhre auf 300° bis 400° erhitzt und vollkommen trockenen H_2S darüber leitet. An den kälteren Teilen des Rohres sublimiert dann B_2S_3 z. T. in feinen, weißlich glänzenden Kristallen, z. T. in amorpher Form an. Das knapp hinter der Erhitzungsstelle im Rohre abgeschiedene B_2S_3 ist meist mit S verunreinigt, kann aber durch Behandeln mit CS_2 leicht gereinigt werden. Die am Ende der Röhre mit dem Gase entweichenden geringen Mengen B_2S_3 können in mit Eis gekühlten U-Röhren zurückgehalten werden. J. HOFFMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, 1362; *C.-B.* **1906** IIa, 661). — Da Manganborid bei gleichem Preise viel mehr Bor enthält und außerdem beim Erhitzen in H_2S nicht zusammenbackt, so ist es noch vorteilhafter, dieses zur Darst. von B_2S_3 zu verwenden. Die Rk. wird bei dem F. des Sb lebhaft. J. HOFFMANN (*Z. angew. Chem.* **19**, (1906) 2133; *C.-B.* **1907** I, 392). — 3. Amorphes Bor, im Schwefeldampfe bis zum Glühen erhitzt, entzündet sich und verbrennt zu B_2S_3, welches sich an den Wandungen des Gefäßes ansetzt, während am Boden ein graugefärbtes Gemenge von Bor und B_2S_3 zurückbleibt. BERZELIUS. Beim Zusammenschmelzen von Bor mit S erhält man nur ein olivenfarbiges Gemenge, aus welchem sich der S abdestillieren läßt. BERZELIUS. — Man muß das Bor in einem Porzellanschiffchen auf 1200° erhitzen und Schwefeldämpfe darüber leiten, deren Zutritt man durch einen langsamen Strom von H reguliert. Unter diesen Umständen brennt das Bor und B_2S_3 destilliert ab, ohne die Rk. zu hindern. So dargestellt enthält das Präparat viel überschüssigen S, den man zum größten Teile durch Dest. entfernen kann; immerhin bleibt immer noch mehr S zurück, als dem B_2S_3 entspricht, weil sich etwas beständiges B_2S_5 gebildet hat. H. MOISSAN. — 4. Beim Zusammenschmelzen von amorphem Bor mit PbS erhält man B_2S_3 und metallisches Blei. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — 5. Man erhitzt BJ_3 mit S und steigert die Temp. schließlich auf 400°, um den Überschuß von S und J zu verflüchtigen. Das so dargestellte Präparat enthält immer noch etwas Schwefel. — 6. Man erhitzt reines Bor im Dampfe von CS_2 auf lebhafte Rotglut. Hierbei bleibt C zurück. — 7. Man erhitzt SnS, As_2S_3 oder Sb_2S_3 mit amorphem Bor auf Rotglut. H. MOISSAN. — 8. Man erhitzt B_2S_3,H_2S auf 300°. A. STOCK u. O. POPPENBERG.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Weiße, glasartige Masse. WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Nach 2) weiß und undurchsichtig. BERZELIUS. Nach 1) gelblichweiß, mitunter seidenglänzende Kristallbüschel bildend. FREMY. Leichte, glänzende Nadeln. P. SABATIER. Nach 3) leichte, mkr. kleine weiße Kristalle; nach 3) gelbgefärbte, kristallinische Masse vom Aussehen des S; durch Kondensation der Dämpfe feine, weiße, sehr veränderliche Nadeln. H. MOISSAN. — Sowohl amorphes, als kristallisiertes B_2S_3 schmelzen beim Erhitzen in H_2S; beim Erkalten bildet sich eine glasige Modifikation,

welche gegen Luft beständiger ist als die beiden anderen. J. HOFFMANN. — Von stechendem, schwefligem Geruche; die Augen angreifend. FREMY. — D. (wegen der Feuchtigkeit der Luft schwierig zu bestimmen) etwa 1.55. H. MOISSAN. — *Bildungswärme*: $2B + 3S = B_2S_3$ .... + 82.6 Kal.; $B_4S + 5S = 2B_2S_3$ .... 150.7 Kal. P. SABATIER. — $2BCl_3 + 3H_2S = B_2S_3 + 6HCl$ .... — 31.3 Kal. — $2BBr_3 + H_2S = B_2S_3 + 6HBr$ .... + 10.9 Kal. A. STOCK u. O. POPPENBERG. — *Lösungs- und Zersetzungswärme*: $B_2S_3 + 3H_2O$ (fl.) $= 2H_3BO_3$ (gelöst) $+ 3H_2S$ (gelöst) .... + 57.8 Kal. P. SABATIER. — Schmelzbar; beim Glühen im Gasstrome flüchtig. FREMY; WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Wird beim Erhitzen teigig und schmilzt bei 310°. — In den meisten Lösungsmitteln unl.; etwas l. in PCl_3, aus dem es sich in feinen Nadeln wieder abscheidet. Bei Ggw. von S_2Cl_2 ist die Löslichkeit in PCl_3 etwas größer, aber beim Abkühlen erfolgt keine Abscheidung mehr. H. MOISSAN.

δ) *Chemisches Verhalten*. — Beim Glühen im H gibt das nach 1) bereitete B_2S eine geringe Menge von (wohl beigemengtem oder von einer höheren Schwefelverbindung stammendem) S ab. FREMY. — Zunächst sublimiert das Prod., zersetzt sich aber bei dunkler Rotglut im H unter B. von H_2S und B_4S. P. SABATIER. — H reduziert B_2S_3 nicht. — Verbrennt im O mit grüner Flamme; das entstehende B_2O_3 begrenzt aber die Rk. — S löst sich in jedem Verhältnis und ein Teil bildet mit B_2S_3 eine wirkliche Verb., nämlich B_2S_5. — N, P, C und Si sind ohne Einw. — In einer Atmosphäre von Cl verbrennt das Sulfid zu BCl_3 und SCl_4. — Br wirkt in der Kälte nicht, bei Erhöhung der Temp. erfolgt lebhafte Rk. und B. von BBr_3 und SBr_4. — Mit J auf den F. erhitzt reagiert B_2S_3 nicht. — Metalle, wie K, Na, Mg, Al zersetzen B_2S_3 unter B. von Metallsulfid, z. T. auch von Metallborid; Fe, Ag, Zn, Cu und Hg geben keine Reaktion. H. MOISSAN. — Zersetzt sich mit W. augenblicklich nach: $B_2S_3 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S$. Das nach 1) bereitete und ebenso das nach 2) dargestellte B_2S_3, falls sie bei einer zur Entzündung des B nur gerade hinreichenden Temp. ohne späteres starkes Erhitzen bereitet wurden, scheiden dabei etwas S als Schwefelmilch ab; sie enthalten daher wohl ein höheres Borsulfid. BERZELIUS. FREMY. — Sämtliche Arten des B_2S_3 werden von W. unter B. von H_3BO_3 und H_2S außerordentlich heftig nach: $B_2S_3 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S$ angegriffen. P. SABATIER; H. MOISSAN. — Auch die glasige Modifikation wird durch W. lebhaft in H_3BO_3 und H_2S zersetzt. J. HOFFMANN. — Gasförmige HCl verwandelt B_2S_3 bei 400° in BCl_3 und H_2S; HJ ist ohne Einwirkung. — Trockenes NH_3 verbindet sich mit B_2S_3 unter starker Wärmeentwicklung und B. eines gelbgefärbten Pulvers, das bei Erhöhung der Temp. einen weißen, mit wss. KOH Ammoniak entwickelnden Rückstand hinterläßt. — In NO_2 verbrennt B_2S_3 mit grüner Flamme unter B. von B_2O_3 und Schwefel. — Verbindet sich mit den Chloriden von P, As und S unter B. von Doppelchloriden. H. MOISSAN. — Zersetzt sich mit A. und Ae. unter B. schwefelhaltiger Verbb. FREMY. Organische Verbb. reagieren mit B_2S_3 energisch, wobei sich häufig H_2S entwickelt. H. MOISSAN.

		H. MOISSAN	
B	18.4	18.19	18.25
S	81.6	81.20	81.32
B_2S_3	100.0	99.39	99.57

		A. STOCK u. O. POPPENBERG
B	18.64	18.75
S	81.36	81.11
B_2S_3	100.00	99.86

c) B_2S_5. — Bildet sich bei Einw. von in CS_2 gelöstem S auf BJ_3 bei gewöhnlicher Temp. oder bei 60°. Man erhitzt ein Gemisch von ungefähr 20 g BJ_3 in wenig CS_2 gelöst und eine Lsg. von S in CS_2 im Wasserbade auf 60°. Bei Anwendung von konz. Lsgg. tritt unter Temperaturerhöhung lebhafte Rk. ein und es scheidet sich eine durch J bräunlich gefärbte Masse aus; bei Anwendung von verdünnter Lsg. vollzieht sich die Rk. langsam und man erhält eine Lsg. von J und eine Abscheidung, die nach einmaligem Abwaschen mit CS_2 ein weißes, kristallinisches, beim Trocknen sich rosa färbendes Pulver absetzt, das durch Spuren von Feuchtigkeit sehr stark angegriffen wird. Man muß

das Waschen mit CS_2 sehr lange fortsetzen. — Weißes kristallinisches Pulver; D. 1.85; schmilzt bei 390°, ohne vorher teigig zu werden, und zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum in S und B_2S_3. — Wird durch Hg und Ag leicht in die entsprechenden Sulfide und B_2S_3 zerlegt. — Zersetzt sich mit W. in H_3BO_3, H_2S und S; mit A. reagiert es wie B_2S_3, scheidet aber dabei S ab. — War nicht frei von J zu erhalten. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, 271; *Ber.* **25**, Ref. 717; *C.-B.* **1892** II, 445).

B. *Borsulfosäuren.* a) B_2S_3,H_2S bzw. $BS(SH)$. *Sulfometaborsäure.* — Man leitet gut getrockneten H_2S in eine Lsg. von BBr_3 in CS_2 oder C_6H_6 unter Benutzung eines besonders konstruierten Apparates (Fig. s. Original) ein, wobei zuerst Ströme von HBr entweichen; bei Anwendung von 50 g BBr_3 bildet das entweichende Gas nach 48 Stunden kaum noch Nebel, trotzdem muß man aber im ganzen 144 Stunden lang H_2S einleiten, um das Br vollständig zu vertreiben. Das Reaktionsprodukt wird, aus CS_2 oder C_6H_6 umkristallisiert, frei von jeder Verunreinigung erhalten. A. STOCK u. A. POPPENBERG (*Ber.* **34**, 399; *C.-B.* **1901** I, 663). Die Tatsache, daß die zuerst so lebhaft verlaufende Einw. sich so außerordentlich verlangsamt, wird durch die B. von B_2S_3,BBr_3 erklärt. A. STOCK u. M. BLIX (*Ber.* **34**, 3039; *C.-B.* **1901** II, 1035). — Lange, weiße, stark nach H_2S riechende Nadeln. — Mol.-Gew. gef. in C_6H_6 145 (ber. 152). — L. in etwa 5 T. h. C_6H_6 oder CS_2, swl. in CS_2 von —20°. — Verliert leicht H_2S, langsam beim Aufbewahren unter gewöhnlichem Druck und Temp., schneller im Vakuum über H_2SO_4, am schnellsten beim Erhitzen und bildet dann B_2S_3. — Wird durch W. unter B. von H_3BO_3 und H_2S äußerst heftig zersetzt, wirkt auf A. unter starker Wärmeentwicklung und B. von H_2S ein und scheint sich mit Ae., wenigstens teilweise, zu verbinden. — Beginnt im geschlossenen Rohre bei 120° zu schmelzen und verwandelt sich bei 135° bis 140° in eine wasserhelle Fl., welche beim Erkalten zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. A. STOCK u. A. POPPENBERG (*Ber.* **34**, 399; *C.-B.* **1901** I, 663).

		A. STOCK u. O. POPPENBERG	
B	84.21	84.27	83.95
S	14.47	14.64	14.64
H	1.32	1.26	1.31
BS(SH)	100.00	100.17	99.90
H_2S	22.36	21.48	22.39

H_2S nach: $B_2S_3,H_2S = B_2S_3 + H_2S$ durch Erhitzen der Substanz auf 300° ermittelt; daraus der Gehalt an H berechnet.

b) $B_2S_3,3H_2S$ bzw. $B(SH)_3$. *Borsulfhydrat*(?). — Erhitzt man das B_2S_3 im geschlossenen Rohre auf etwa 300°, während man das nicht erhitzte Ende mit k. W. kühlt, so sublimiert zunächst B_2S_3 in langen Nadeln ab; vor diesen bemerkt man aber farblose Tröpfchen, welche auch bei energischem Kühlen nicht fest werden, sich aber nach mehreren Stunden in eine weiße Masse verwandeln; ohne Zweifel hat man hier $B(SH_3)$ vor sich. P. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 215; *C.-B.* **1891** II, 612).

C. B_2O_3,SO_3 (?). — Bei Einw. von BCl_3 oder BBr_3 auf SO_3 im geschlossenen Rohre bei 120° bildet sich wahrscheinlich nach: $2BCl_3 + 4SO_3 = 3SO_2Cl_2 + B_2O_3,SO_3$ diese Verb. als feste, mit W. lebhaft unter B. von H_3BO_3 und H_2SO_4 reagierende Masse. — Die (nicht analysierte Verb.) hinterläßt beim Erhitzen auf dem Platinbleche unter Ausstoßung von SO_3-Dämpfen geschmolzenes B_2O_3. G. GUSTAVSON (*Ber.* **6**, 10; *J. B.* **1873**, 209). — Über durch Einw. von H_3BO_3 auf schmelzende, primäre Metallsulfate entstehende Metallborylsulfate, $M(BO)SO_4$: H. BAUER u. J. GYCKETTA (*D. R.-P.* 57964 (1890); *C.-B.* **1892** I, 80).

D. *Borschwefelsäure.* — B_2O_3 und H_3BO_3 lösen sich in konz. H_2SO_4 in großer Menge, besonders bei erhöhter Temp., auf. Farblose Verb. von terpentinartiger Konsistenz, aus der W. zum Teil B_2O_3, bzw. H_3BO_3 fällt. GMELIN; H. SCHIFF (*Ann. Suppl.* **5**, (1867) 165).

a) $B_2(SO_4)_3,H_2O$ bzw. $2(H(BO)SO_4),SO_3$. — Die Lsg. von H_3BO_3 in konz. H_2SO_4 liefert beim Eindampfen eine zähflüssige bis glasharte Masse, welche nicht von konstanter Zus. erhalten werden kann. Versetzt man die Lsg. in H_2SO_4 mit SO_3, oder löst man B_2O_3 in rauchender H_2SO_4 auf, so daß die Lsg. nur noch schwach raucht, so setzen sich aus derselben nach einiger Zeit blätterige Kristalle der Verb. ab, die beim Erhitzen unter Entw. von SO_3 schmilzt und deshalb wohl nicht als $B_2(SO_4)_3,H_2O$ angesehen werden kann. — Ber. H_2 0.61%, $3SO_3$ 73.17%; gef. 0.59%, 74.08%. — C. SCHULTZ-SELLAC (*Ber.* **4**, 15; *J. B.* **1872**, 256; *Z. Chem.* **1871**, 315). — Konnte von R. F. D'ARCY (*J. Chem. Soc.* **55**, 155; *Ber.* **22**, Ref. 434; *C.-B.* **1889** I, 502; *Chem. N.* **59**, 58; *C.-B.* **1889** I, 273) nicht erhalten werden.

b) $5B_2O_3,2SO_3,2H_2O$ bzw. $5B_2O_3,2H_2SO_4$. — Wenn man gleiche Gewichtsteile H_3BO_3 und konz. H_2SO_4 zusammenschmilzt und die klare Fl. in flachen Platinschalen anhaltend auf 250° bis 280° erwärmt, bis die überschüssige H_2SO_4 verflüchtigt ist, so erhält man eine Verb., im Mittel mit 36.22% H_2SO_4, ber. für $5B_2O_3,2H_2SO_4$ 36.90%, die beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase erstarrt. Beim Erhitzen auf 350° bis 400° wird sie gewöhnlich nicht zersetzt, verliert aber mitunter SO_3 und verwandelt sich in eine trockene, weiße Masse; dieselbe Zers. (nach MERZ (*J. prakt. Chem.* **99**, 179; *J. B.* **1866**, 112) vielleicht allotrope Umwandlung) geht mitunter schon beim Verdampfen der überschüssigen H_2SO_4 vor sich. An der Luft zieht die glasige Masse Feuchtigkeit an und wird weiß und undurchsichtig. MERZ.

Konnte von R. F. D'ARCY nicht erhalten werden.

	Berechnet	MERZ Gefunden			
$2SO_3$	29.31	29.68	30.18	26.82	29.61
$2H_2O$	6.59	7.69	8.07	6.55	7.04

c) $B_2O_3,6SO_3,3H_2O$ bzw. $H_3BO_3,3SO_3$. — Setzt man feingepulverte H_3BO_3 zu SO_3 oder viel SO_3 enthaltender H_2SO_4, so erfolgt eine heftige Rk. und die Mischung verflüssigt sich. Erhitzt man die Masse so lange auf 100°, bis die Entw. von SO_3 aufhört und läßt man dann abkühlen, so scheidet sich eine feste Verb. aus. — Weiße, sehr hygroskopische Masse; schmilzt bei etwa 215° und löst sich leicht in rauchender H_2SO_4. — Ist vielleicht als $B(OSO_2.OH)_3$ aufzufassen. R. F. D'ARCY (*J. Chem. Soc.* **55**, 155; *Ber.* **22**, Ref. 434; *C.-B.* **1889** I, 502; *Chem. N.* **59**, 58; *C.-B.* **1889** I, 273).

		R. F. D'ARCY α)	β)	γ)	δ)
B_2O_3	11.6	11.3	10.6	12.2	11.8
SO_3	79.5	78.8	79.7	78.3	80.1
H_2O	8.9				
$H_3BO_3,3SO_3$	100.00				

α) Aus 2 g H_3BO_3 und 13.2 g SO_3; β) aus 2.2 g H_3BO_3 und 23.2 g SO_3; δ) aus 7 g H_3BO_3 und 35 g SO_3; γ) aus 5 ccm konz. H_2SO_4, 6 g H_3BO_3 und 115 g SO_3. R. F. D'ARCY.

E. $B_2S_3,6NH_3$. — Verflüssigt man NH_3 über B_2S_3,H_2S, so tritt nach mehrstündigem Schütteln bei gewöhnlicher Temp. völlige Lsg. ein. Die entstandene Fl. ist tiefgelb gefärbt. Läßt man das NH_3 nach dem Öffnen des Rohres bei 0° verdampfen, so hinterbleibt eine gelbgefärbte Fl., welche beim Erwärmen auf Zimmertemperatur noch viel NH_3 und H_2S entweichen läßt; gleichzeitig scheidet sich ein festes Prod. ab. — Intensiv gelbgefärbte, schlecht ausgebildete, zweigartige Kristallgebilde. — Zersetzt sich beim Erhitzen schon von 105° an nach: $B_2S_3,6NH_3 = 3NH_4SH + B_2(NH)_3$, mit W. ohne besondere

Heftigkeit unter B. einer gelb gefärbten Lsg. — Ist wahrscheinlich identisch mit dem Prod., welches bei der Einw. von B_2S_3 auf NH_3 entsteht. (S. S. 416). A. STOCK u. M. BLIX (*Ber.* **34**, 3042; *C.-B.* **1901** II, 1035). Ist vielleicht ein Gemenge von NH_4SH mit Boramid. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1106; *C.-B.* **1903** I, 275). Kann kein solches oder eines von Borimid mit NH_4SH sein, da es dann beim Behandeln mit fl. NH_3 Borimid hinterlassen und beim Durchleiten eines indifferenten Gases das doch so leicht flüchtige NH_4SH abgeben müßte. Beides ist aber nicht der Fall. A. STOCK u. M. BLIX (*Ber.* **36**, 319; *C.-B.* **1903** I, 558).

		A. STOCK u. M. BLIX	
B	9.99	9.89	10.11
S	43.59	43.68	43.48
N	38.18	38.14	38.00
H	8.24		
$B_2S_3,6NH_3$	100.00		

BOR UND SELEN.

Borselenide. — a) B_4Se(?). Bleibt zurück, wenn man den bei der Darst. von B_2Se_3 erhaltenen Rückstand mit W. behandelt. — Bräunlich gefärbte, durch W. wenig angreifbare Masse. P. SABATIER (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 219; *C.-B.* **1891** II, 612).

b) B_2Se_3. — Man leitet Dämpfe von Se oder H_2Se über amorphes Bor bei Rotglut. Das Bor verwandelt sich dabei in Selenid ohne Anzeichen von Schmelzung. Jenseits des Schiffchens, welches die Substanz enthält, zeigt sich das Rohr mit einem dünnen Überzuge von B_2Se_3 ausgekleidet, dem dann weiter ein Beschlag mit feinen Tröpfchen von glasartigem und von pulverförmigem Se folgt. — Graugelb bzw. hellgelb gefärbte Masse. — Das graugelb gefärbte Prod. zersetzt sich mit W. unter lebhafter Entw. von H_2Se und gleichzeitiger Abscheidung von rotem pulverförmigem Se; das hellgelb gefärbte, auf den Rohrwandungen kondensierte Selenid gibt dagegen mit W. keinen Nd. von Se, sondern zuerst nur H_2Se und H_3BO_3; erst später oxydiert sich die Lsg., wird trübe und scheidet dann ebenfalls Se ab. Auch an feuchter Luft findet Entw. von H_2Se statt. Nach der Zers. des Selenides mit W. muß dessen Formel B_2Se_3 sein. PAUL SABATIER (*Compt. rend.* **112**, 1000; *Ber.* **24**, Ref. 551; *C.-B.* **1891** I, 1050; *Bull. soc. chim.* [3] **6**, 218; *C.-B.* **1891** II, 612). — Über die Rk. zwischen amorphem Bor und Se vgl. a. MOISSAN *Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689).

BOR UND FLUOR.

Übersicht: A. *BFl_3*, S. 449. — B. *Borfluorwasserstoff*, S. 452. — C. *Fluorborsäuren*, S. 452. — D. *Borfluorid-Ammoniak*, S. 455. — E. *Ammoniumborfluorid*, S. 456. — F. *Ammoniumfluorborat*, S. 456. — G. *Ammoniumfluorperborate*, S. 456.

A. BFl_3. *Bortrifluorid.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man erhitzt 1 T. B_2O_3 mit 2 T. SiO_2-freiem Flußspat in einem schiefliegenden beschlagenen Flintenlauf bis zur Weißglut: $B_2O_3 + 3CaFl_2 = 2BFl_3 + 3CaO$. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherch.* **2**, 1; *Ann. Chim.* **69**, (1809) 204; *N. Gehl* **8**, 485; *Gilb.* **32**, (1809) 1); H. MOISSAN (*Compt. rend.* **139**, (1904) 711; *C.-B.* **1905** I, 9). — 2. Man erhitzt im Glaskolben ein Gemenge von 1 T. B_2O_3 mit 2 T. $CaFl_2$ und 12 T. konz. H_2SO_4, J. DAVY (*Phil. Trans.* **1812**, 352; *Ann. Chim.* **86**, (1813) 178; *N. Edinb. Phil. J.* **17**, 246), oder mit 1 T. $CaFl_2$ und **20** T. konz. H_2SO_4, FERRARI (*J. Pharm.* **19**, 48), oder 3.5 g B_2O_3 und 11 g $CaFl_2$ gelinde mit konz. H_2SO_4. RAWSON (*Chem. N.* **58**, (1888) 283; *J. B.* **1888**, 537; *C.-B.* **1889** I, 126). Das so bereitete Gas enthält nach BERZELIUS sehr viel $SiFl_4$, welches sich durch kristallisierte H_3BO_3 nur unvollkommen entfernen läßt. — Um absolut reines BFl_3 zu erhalten, erhitzt man ein Gemenge von 1 T. geschmolzenem und gepulverten B_2O_3 und 2 T. SiO_2-freiem $CaFl_2$ bei Ggw. von überschüssiger

konz. H_2SO_4 in einem Platinapparate und leitet das entweichende Gas durch zwei mit NaFl gefüllte Kupfercylinder, dann durch zwei auf —80° abgekühlte Kugelröhren. Man bringt das Gas in einem kleinen Kondensator zum Erstarren, entfernt etwa vorhandene fremde Gase im Vakuum und erhält durch Verflüchtigung und Vergasung reines Fluorid. H. Moissan (*Compt. rend.* **139**, (1904) 711; *C.-B.* **1905** I, 9). — 3. Man erhitzt ein Gemenge von $KBFl_4$ mit 15 bis 20% geschmolzenem und gepulverten B_2O_3 und konz. H_2SO_4, wobei BFl_3 quantitativ (nach: $6KBFl_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 = 8BFl_3 + 6KHSO_4 + 3H_2O$) erhalten wird. Das Gas wird über Hg aufgefangen. H. Schiff (*Ann. Suppl.* **5**, 172; *J. B.* **1867**, 552). Vgl. auch Stolba (*C.-B.* **1872**, 395; *J. B.* **1872**, 213). — 4. Man läßt Fl zu einem Überschuß von reinem Bor treten, welches sich in einem mit reinem und trockenem N gefüllten Apparat befindet; das unter heftiger Rk. entweichende Gas wird durch eine auf —80° abgekühlte Kugelröhre geleitet und bei —160° in einem kleinen Kondensator zum Erstarren gebracht, im Vakuum von fremden Gasen befreit und wieder vergast. H. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.* **1900**, 129 138). Vgl. auch H. Moissan (*Compt. rend.* **139**, (1904) 711; *C.-B.* **1905** I, 9). — Bildet sich auch: 5. Bei Einw. von HFl auf Baryumperborat. A. Étard (*Compt. rend.* **91**, 931; *J. B.* **1880**, 280). — 6. Beim Erhitzen von PFl_3 mit amorphem Bor in einer Glasglocke. Durch die Einw. des Glases wird gleichzeitig eine kleine Menge $SiFl_4$ gebildet. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.* **1900**, 168; *Compt. rend.* **99**, 655; *J. prakt. Chem.* [2] **30**, 142; *J. B.* **1884**, 361). — 7. Beim Erhitzen von $KHFl_2$ mit Metalloxyden. L. Ouvrard (*Compt. rend.* **130**, 172; *C.-B.* **1900** I, 454). — 8. Beim Erhitzen von BN mit NH_4Fl und überschüssiger konz. H_2SO_4. L. Moeser u. W. Eidmann (*Ber.* **35**, 538; *C.-B.* **1902** I, 623). — 9. Bei Einw. von AgFl auf BJ_3 schon in der Kälte. H. Moissan (*Compt. rend.* **112**, 17; *Ber.* **24**, Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 860). — 10. Fl wirkt auf gasförmiges BCl_3 unter Entzündung ein; unter einer Schicht von fl. BCl_3 erzeugt jede Blase Fl eine Flamme, und BFl_3 entweicht. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.* **1900**, 138).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses, nicht brennbares und die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas, welches stechend und höchst erstickend riecht. — Erzeugt an feuchter Luft äußerst dicke, weiße Nebel. — Rötet Lackmus. J. Davy. — D. 2.3124, Dumas; 2.3694, Thomson; 2.3709. J. Davy. — Verdichtet sich bei —110° unter starkem Druck zu einer leicht beweglichen farblosen Fl., ohne fest zu werden; Abnahme des Druckes oder Steigen der Temp. bewirkt sogleich Rückkehr in Gasform. Faraday (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 257; *Ann.* **56**, (1845) 152; *Berzel. J. B.* **26**, 34). — Wird beim Abkühlen auf —160° fest und bildet eine weiße Masse. — Nach 2) dargestellt: F. —127°, Kp. —101°; nach 4) dargestellt: F. —126°, Kp. —99°. Die ersten Zahlen sind vorzuziehen, weil zu dem Versuche mehr Material zur Verfügung stand. H. Moissan.

Dampfspannung nach Faraday:

t	—73.3°	—63.3°	—57.8°	—54.4°	—52.2°
Atm.	4.61	7.50	9.23	10.00	11.54

Bei der Einw. von W. auf BFl_3 (68 Gewichtsteile) werden 24510 cal. entwickelt. H. Hammerl (*Compt. rend.* **90**, 312; *J. B.* **1880**, 138). Vgl. S. 455 unter b). — Wird durch dielektrische Überströmung nicht verändert, Berthelot (*Compt. rend.* **82**, 1360; *J. B.* **1876**, 132; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 101; *J. B.* **1876**, 165), unter der Einw. des Induktionsfunkens nicht angegriffen. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.* **1900**, 23). — Der in dem Gase überspringende elektrische Funken zeigt im Spektroskope eine blaue Linie, welche dem Fluor zuzugehören scheint. Seguin (*Compt rend.* **54**, 933; *Chem. N.* **6**, 282; *J. B.* **1862**, 33). — W. absorbiert bei gewöhnlicher Temp. schnell und unter Wärmeentwicklung 700 Vol. BFl_3. J. Davy. — 1 ccm W. absorbiert bei 0° und 762 mm Druck 1057 ccm BFl_3. Basarow (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 8; *Compt. rend.* **78**, 1698; **79**, 483; *J. B.* **1874**, 233).

c) *Chemisches Verhalten.* — Mit H gemischt wird BFl_3 durch den Induktionsfunken zersetzt. SEGUIN. — Erhitztes K bedeckt sich in BFl_3 mit einer schwarzen Rinde und verbrennt, indem diese birst, mit rötlicher, BERZELIUS, lebhafter Flamme. Dabei absorbiert es dem Vol. nach fast dreimal (ber. 2.67, KRAUT) soviel BFl_3, wie es aus Wasser H entwickelt und verwandelt sich in eine braune, schmelzbare Masse, aus welcher Wasser KFl und $KHFl_2$ ($KBFl_4$? KRAUT) aufnimmt und Bor abscheidet. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. Wohl nach: $3K + 4BFl_3 = 3KBFl_4 + B$. KRAUT. — Zersetzt sich beim Überleiten über erwärmtes K in KFl und Bor. RAWSON. — Na verhält sich ähnlich, verbrennt aber lebhafter und absorbiert mehr Gas. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Fe ist bei Rotglut ohne Einw. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Zersetzt sich mit W. unter B. von $HBFl_4$ bzw. von $H_2O,B_2O_3,6HFl$ (s. S. 455). BERZELIUS; H. HAMMERL. Die Rk. verläuft nach: $2BFl_3 + 3H_2O = 2HFl + HBFl_4 + H_3BO_3$. V. GASSELIN (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 754; *C.-B.* **1893** I, 150). — Verbindet sich mit H_2SO_4. J. DAVY. — Konz. H_2SO_4 von D. 1.85 absorbiert 50 Vol. BFl_3 unter B. von *schwefelsaurem Fluorbor*; man erhält dasselbe auch bei der Darst. von BFl_3 nach 2) gegen Ende der Operation als Destillat. Sie stellt ein sehr dickflüssiges, rauchendes Gemisch dar, welches flüchtiger als H_2SO_4 ist und erzeugt beim Vermischen mit W. einen weißen, sehr dichten Niederschlag. J. DAVY. — Gleiche Vol. von BFl_3 und NH_3 vereinigen sich zu BFl_3,NH_3. J. DAVY; W. G. MIXTER (*Am. Chem. J.* **2**, 153; *J. B.* **1881**, 50). S auch S. 455. — Vereinigt sich erst bei —50° mit PH_3 zu der Verb. $2BFl_3,PH_3$. BESSON (*Compt. rend.* **110**, 80; *Ber.* **23**, Ref. 142; *C.-B.* **1890** I, 417). — Gebrannter Kalk absorbiert BFl_3 schnell, besonders beim Erwärmen, und verwandelt sich in eine schmelzbare Masse, welche mit konz. H_2SO_4 Bortrifluorid entwickelt. J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* **17**, 256). Hierbei entsteht wohl ein Gemenge von Calciumborfluorid und Calciumborat nach: $4CaO + 8BFl_3 = 3(CaFl_2,2BFl_3) + CaB_2O_4$. KRAUT. — Leitet man BFl_3 über glühendes Pb_3O_4, so erhält man ein gelbbraungefärbtes, nach Cl und gebranntem Zucker riechendes Gas, welches Indigo entfärbt, Glas nicht angreift und sich mit Au verbindet. BAUDRIMONT. — Verkohlt organische Stoffe schnell. J. DAVY. — Bei Einw. von BFl_3 auf CH_3OH wird ein Monofluorhydrin $BFl(OCH_3)_2$ und ein Difluorhydrin $BFl_2(OCH_3)$ erhalten, GASSELIN (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 17; *C.-B.* **1892** I, 377); außerdem entsteht eine bei 127° sd. Verb. $BFl_3,(CH_3)_2O$. GASSELIN (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 209; *C.-B.* **1892** I, 736). — Leitet man BFl_3 in A., bis dieser durch Ausscheidung von Borsäure sich in eine rauchende Gallerte verwandelt, und destilliert, so geht Ae. über. DESFOSSES; LIEBIG u. WÖHLER (*Pogg.* **24**, (1832) 171; *Berzel. J. B.* **13**, (1834) 221). Die Einw. von BFl_3 auf A. erfolgt quantitativ nach: $7BFl_3 + 7C_2H_5OH = BFl_2(OC_2H_5) + 3(BFl_3,(C_2H_5)_2O) + 2HBFl_4 + 2HFl + B(OH)_3$. GASSELIN (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 401; *C.-B.* **1893** II, 256). — Vereinigt sich mit Aceton zu einer Molekularverbindung, die sich bei 50° zersetzt. GASSELIN (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 483; *C.-B.* **1893** II, 319). — Bildet beim Einleiten in trockenes und reines $C_6H_5.NH_2$ eine weiße, feste Verb., welche durch W. zersetzt wird und Glas ätzt. RIDEAL (*Ber.* **22**, 993; *C.-B.* **1889** II, 130). — Einw. auf Campher, Anisöl, Benzaldehyd, Chloral, Eisessig, Bernsteinsäure und Äthylen: FR. LANDOLPH (*Ber.* **10**, 1312; *J. B.* **1877**, 324; *Compt. rend.* **86**, 539, 601, 671, 672 und 1463; *J. B.* **1878**, 320, 370, 587, 621 u. 640). — Einw. auf Äthylen: C. COUNCLER (*Ber.* **12**, 1967; *J. B.* **1879**, 229). — Einw. auf Aceton, Anilin und Brucin: FR. LANDOLPH (*Compt. rend.* **89**, 173; *Ber.* **12**, 1578; *J. B.* **1879**, 560).

			BERZELIUS
B	11	16.18	16.24
3Fl	57	83.82	83.76
BFl_3	68	100.00	100.00

B. *Borfluorwasserstoff.* a) BFl_3,HFl *bzw.* $HBFl_4$. — 1. Kommt BFl_3 oder Fluorborsäure (vgl. S. 455) mit einer größeren Menge W. zusammen, so wird $^1/_4$ des Bor als H_3BO_3 abgeschieden, während $HBFl_4$ nach: $8BFl_3 + 3H_2O = 6HBFl_4 + B_2O_3$ gelöst bleibt. BERZELIUS. Die Rk. verläuft nach: $2BFl_3 + 3H_2O = HBFl_4 + 2HFl + H_3BO_3$. V. GASSELIN (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 754; *C.-B.* **1893** I, 150). S. auch H. HAMMERL (*Compt. rend.* **90**, 312; *J. B.* **1880**, 138). — 2. Nach: $B_2O_3 + 8HFl = 2HBFl_4 + 3H_2O$ durch Auflösen von kristallisierter H_3BO_3 in verd. wss. HFl bis zur Sättigung. — Entwickelt beim Verdampfen HFl und hinterläßt Fluorborsäure; in Berührung mit H_3BO_3 nimmt die Fl. in dem Verhältnis, wie das W. verdampft, wieder H_3BO_3 auf, bis alles in Fluorborsäure übergegangen ist. BERZELIUS. — Besitzt eine gärungshemmende Kraft, schon wenn sie in sehr geringer Menge (0.1 bis 0.5%) einer Traubenzuckerhefemischung zugesetzt wird. HOMEYER (*Pharm. Ztg.* **34**, (1889) 761; *C.-B.* **1890** I, 324).

Die *Metallborfluoride* entstehen: 1. Aus 1 Mol. Metallfluorid und 1 Mol. BFl_3. — 2. Durch Auflösen von Metalloxyden oder Karbonaten in $HBFl_4$. — 3. Durch Zusammenbringen von Metallfluoriden mit Fluorborsäure nach: $H_2O,B_2O_3 6HFl + 2MFl = 2MBFl_4 + 4H_2O$. — 4. Durch Zusammenbringen von primären Metallfluoriden mit B_2O_3, wobei die Hälfte des Metalls in Hydroxyd übergeführt wird: $4MHFl_2 + B_2O_3 = 2MBFl_4 + 2MOH + H_2O$. BERZELIUS (*Pogg.* **2**, (1824) 137). Hieraus erklärt sich die zuerst von ZEISE (*Schw.* **32**, (1821) 306) beobachtete Erscheinung, daß die Lsgg. der primären Alkalifluoride, welche sauer reagieren, auf Zusatz von H_3BO_3 alkal. Rk. annehmen. KRAUT. — Vgl. auch H_3BO_3 und HFl, S. 455. — Sie sind kristallisierbar und meist in W. l., gehen in der Glühhitze unter Entw. von BFl_3 in Fluoride über, liefern mit konz. H_2SO_4 destilliert außer BFl_3 auch tropfbare Fluorborsäure mit überschüssiger HFl und hinterlassen Sulfat, BERZELIUS, mit Karbonaten geschmolzen ein Gemenge von Kaliummetallfluorid und Alkaliborat, MARIGNAC (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 405; *C.-B.* **1863**, 490; *Chem. N.* **8**, (1863) 75; *J. B.* **1862**, 569), und besitzen dieselbe gärungshemmende Kraft wie die freie Säure. HOMEYER.

b) $BFl_3,3HFl$. — Bildet sich bei der Einw. von BFl_3 auf Anethol. — Stellt frisch bereitet eine farblose Fl. dar. — Kp. ungefähr 130°; siedet, ohne einen konstanten Kp. zu zeigen. — DD. ber. 4.42; gef. **4**.79 und 4.65. — Zersetzt sich an feuchter Luft außerordentlich schnell in H_3BO_3 und HFl. — Greift beim Kp. Glas an. FR. LANDOLPH (*Compt. rend.* **86**, 603; *J. B.* **1878**, 230 u. 587).

C. *Fluorborsäuren.* a) *Allgemeines.* — Wird H_3BO_3 zu einer neutralen Lsg. von KFl zugesetzt, so erhält die Fl. basische Rk. (vgl. oben), was durch folgende Gleichung: $4Fl' + B(OH)_3 \rightleftarrows BFl_4' + 3OH'$ bzw. unter Berücksichtigung der Boratbildung durch: $4Fl' + 4B(OH)_3 \rightleftarrows BFl_4' + 3BO_2' + 6H_2O$ erklärt werden könnte, wobei die Hydrolyse des entstehenden Borats für die basische Rk. der Lsg. verantwortlich wäre. Nach dem Massenwirkungsgesetze bestünde die Gleichung: $\frac{(Fl')^4(H_3BO_3)^4}{(BFl_4')(BO_2')^3} = $ Konst. Die Konzentration der H_3BO_3 läßt sich durch das Teilungsverhältnis (h) einer wss. Lsg. gegen Amylalkohol ermitteln; bei Ggw. von KFl im W. zeigt sich, daß im W. mehr als 3.35 mal soviel H_3BO_3 wie im Amylalkohol vorhanden ist. Bezeichnet man mit c die ursprüngliche Konz. des KFl, mit a die im Amylalkohol gefundene Konzentration der H_3BO_3 und mit w die im W. gefundene Konzentration der gesamten H_3BO_3, so folgt für die obige Gleichung der Ausdruck: $\frac{(c - w + ha)ha}{w - ha} = \sqrt[4]{k'} = $ Konst. Die Verteilungsversuche mit KFl:

c	a	w	ha	w-ha	c-½ (w-ha)	k
500	14.3	71.2	47.9	23.3	488.3	219
500	19.2	99.2	64.3	34.8	482.5	239
500	25.3	144.2	84.8	59.4	470.3	238
500	114.3	979	383	596	200.5	222
250	30.1	144.5	100.9	43.6	228.2	231
250	37	194.8	124	70.8	214.6	216

c	a	w	ha	w-ha	$c - \frac{1}{2}$ (w-ha)	k
250	56.8	321.5	190.5	131	184.5	226
250	108	652	362	290	105	218
125	39	170.5	130.7	39.8	105.1	213
125	47.2	214	158.3	55.7	97.2	209
125	52.8	240.5	177	63.5	93.3	214
125	96	442	322	120	65	237
62.5	30.4	111.2	101.8	9.4	57.8	253
62.5	39.4	151.8	132.1	19.7	52.6	216
62.5	65 (68 ?)	272.8	217.8	55 (45 ?)	34.8	174 (206 ?)
62.5	90	362.2	301.6	60.6	32.2	220
						Mittel : 223 = k

zeigen, daß diese Gleichung nicht richtig ist, aber der Ausdruck: $\frac{[c - \frac{1}{2}[w - ha)](ha)^2}{w - ha} = k^2$ konstant ist. Folgende, weder bewiesene, noch widerlegte Gleichung: $Fl' + 2H_3BO_3 \rightleftarrows [B_2O_3.Fl]' + 3H_2O$ würde hierfür in Betracht kommen. — Die Gefrierpunkte von KFl + H_3BO_3-Lösungen:

KFl n + H_3BO_3 n	Δ	$\Delta - \Delta_{KFl}$	$\frac{\Delta - \Delta_{KFl}}{1.85}$	ha	Differenz in ⁰ Depression
0.506 + 0.502	1.97⁰	0.301⁰	0.163	0.204	—0.07⁰
0.253 + 0.251	1.164	0.304⁰	0.164	0.152	+0.02
0.126 + 0.125	0.649	0.213⁰	0.115	0.100	+0.02

ergeben genügende Übereinstimmung betr. ha mit den obigen. — Die Leitfähigkeiten von KFl und KFl + H_3BO_3 bei 25⁰:

KFl n	H_2BO_3 n	$\varkappa$	Δ
0.93		0.0816	0.0877
0.465		0.0420	0.0903
0.465	0.492	0.0381	0.0819
0.506	0.502	0.0407	0.0805

weisen einen Rückgang von 10⁰/₀ auf, welcher sowohl einem Dissoziationsrückgange, wie einer geringeren Beweglichkeit des komplexen Ions gegenüber dem Fl'-Ion entstammen kann.

Bei höheren Konzentrationen von HFl bewirkt der Zusatz von H_3BO_3 eine starke Vergrößerung der Leitfähigkeit, während bei den hohen Verdünnungen umgekehrt die Leitfähigkeit der reinen HFl größer ist:

1. H_3BO_3 stets 1.8-fach so konz. wie HFl:

vHFl =	5	10	20	40	80	320	640
$10^3\varkappa$ =	16.67	8.99	4.64	2.34	1.18	0.319	0.163
$10^3\varkappa : v$ =	83.3	89.9	93.1	93.8	94.7	102	104

2. H_3BO_3 stets 7.9-fach wie HFl:

vHFl =	44.5	89	178	356	713	1426
$10^3\varkappa$ =	2.017	1.092	0.603	0.316	0.162	0.082
$20^3\varkappa : v$ =	89.7	97.3	107.4	112.2	115.6	117

3. H_3BO_3 stets 15.8-fach wie HFl:

vHFl =	22	44	88	176	404
$10^3\varkappa$ =	4.37	2.31	1.207	0.638	0.169
$10^3\varkappa . v$ =	96.6	101.4	106	112.3	119

Diese Tatsachen lassen kaum eine andere Deutung zu, als daß sich H_3BO_3 mit mehreren Äqu. HFl zu einer Säure zusammenlagert, welche bei höheren Konzentrationen eine viel stärkere Dissoziation besitzt. Da HFl bei vollständiger Dissoziation den Λ-Wert von etwa 400 erreichen muß, während die Lsgg. bei H_3BO_3-Zusatz nur auf etwa ¹/₄ des Wertes konvergieren, so folgt daraus die Reaktionsgleichung: $4HFl + xH_3BO_3 = 1$ Mol. einer einbasischen

Säure, z. B. $HBFl_4$. Die Rk. zwischen HFl und H_3BO_3 verläuft also ganz anders wie diejenige zwischen KFl und H_3BO_3.

Die Gefrierpunkte von HFl und H_3BO_3:

HFl n	H_3BO_3 n	Δ	Δ/1.85	Σn	
0.533	0	0.528°	0.285	0.266	
0.533	0.291	0.995	0.538	0.557	Sofort nach Mischung
0.533	0.291	0.875	0.473	0.557	Nach 3 St. bei 26°
0.515	0.291	0.925	0.500	0.548	Nach 1 St. bei 26°
0.515	0.291	0.902	0.487	0.548	Nach 2 St. bei 26°
0.628	0.291	0.92	0.497	0.605	

zeigen, daß die Depression nicht unabhängig von der Zeit ist, während welcher die Komponenten der Mischung in Berührung sind; das deutet darauf hin, daß außer der den Leitfähigkeiten entnommenen momentanen Rk. sich noch eine weitere, langsamere abspielt. Letztere läßt sich durch Löslichkeitsbestimmungen von H_3BO_3 in HFl verfolgen. Die Titerrückgänge von H_2Fl_2-H_3BO_3-Gemischen:

	H˙-Titer der starken Säure	H˙-Titerzunahme nach Mannitzusatz	Verbrauchte H_3BO_3	Gesamttiter	Gesamttiter Rückgang	Angew. HFl: verbr. H_3BO_3
I. Anfangs:	0.463	0.292	0.109	0.755	0.332	4.3 : 1
Am Ende:	0.24	0.183		0.423		
II. Anfangs:	0.525	0.291	0.103	0.815	0.332	5.1 : 1
Am Ende:	0.295	0.188		0.483		
III. Anfangs:	0.493	0.291	0.115	0.784	0.356	4.3 : 1
Am Ende:	0.252	0.176		0.428		
IV. Anfangs:	0.51	0.291	0.095	0.801	0.368	5.4 : 1
Am Ende:	0.237	0.196		0.433		
V. Anfangs:	0.0646	0.0193	0.0067	0.0839	0.0396	9.6 : 1
Am Ende:	0.0317	0.0126		0.0443		

ergeben, daß vier oder mehr Äqu. HFl mit einem Mol. H_3BO_3 reagieren; da außerdem der Titer der „starken Säure“ überall auf annähernd die Hälfte des anfänglichen HFl-Titers abnimmt, woraus die Basizität der Komplexsäure hervorgeht, läßt sich vermuten, daß die Reaktionsgleichung: $2H_3Fl_2 + H_3BO_3 = 1$ Mol. einer zweibasischen Säure zutrifft, also vielleicht: $2H_2Fl_2 + H_3BO_3 = H_2Fl_2,BFl_2(OH) + 2H_2O$.

Nebenher verlaufen aber jedenfalls noch andere Rkk. — Leitfähigkeitsmessungen zeigen die höchst merkwürdige Erscheinung, daß nach 8 Stunden, während der Titer auf beinahe $^1/_2$ des ursprünglichen Wertes herabgegangen ist, $\varkappa$ sich kaum merklich, um etwa nur 1% verändert. — Die Reaktionsgeschwindigkeit von H_2Fl_2 mit H_3BO_3 bei 26°:

1. Reaktionsdauer in Minuten	2. Gesamt-Titer	3. Mittel-Titer	4. H_3BO_3-Titer	5. ber. 1 u. 3	6. ber. 5	7. ber. 6	8. Gesamttiterrückgang	9. $\varkappa_2.10^{-1}$	10. $\varkappa_5.10^{-2}$	11. $\varkappa_6.10^{-2}$
IV.										
0	0.801	0.51	0.291	0.291	0.291	0.291				
5	0.721	0.465	256	251	271	264	0.080	1.27	6.0	8.4
22.5	0.58	0.356	224	181	236	217	221	1.11		7.6
40.5	0.517	0.304	213	149	220	196	284	0.98		7.0
52.3	0.49	0.261	229	136	213	187	311	0.94	3.7	7.2
∞	0.433	0.237	196	107	199	168	368			
V.										
0	0.0839	0.0646	0.0193	0.0193	0.0193	0.0193				
60	0.0765	0.0599	166	156	175	168	0.0074	1.16	6.0	7.7
120	0.071	0.0555	155	128	161	150	129	1.19	5.6	7.4
240	0.0642	0.0503	139	094	143	127	197	1.13	4.4	6.8
300	0.061	0.0475	135	078	136	117	229	1.19	4.7	7.4
∞	0.0443	0.0317	126	005	093	061	396			

ergibt, daß die Rk. bimolekular verläuft und führt zum Ausschluß folgender Möglichkeiten: 1. $HFl + H_3BO_3$ = 1 Mol. einbasischer Säure, 2. $H_2Fl_2 + H_3BO_3$ = 1 Mol. einbasischer Säure, 3. $H_2Fl_2 + H_3BO_3$ = 1 Mol. zweibasischer Säure oder 2 Mol. einbasischer Säure, 4. $2HFl + H_3BO_3$ = 1 Mol. einbasischer Säure, 5. $2H_2Fl_2 + H_3BO_3$ = 1 Mol. einbasischer Säure und 6. $2H_2Fl_2 + H_3BO_3$ = 1 Mol. zweibasischer Säure. 5. und 6. haben noch am meisten für sich, wenn nicht die Analysen des Natriumsalzes, welches 25.1 bis 26.4% Na enthält, gegen sie spräche.

In W. von 26° lösen sich 0.90 Mol. H_3BO_3; die Löslichkeit von H_3BO_3 in HFl ist:

Es ergab HFl vom HFl-Titer:	3.21 n		2.80 n
nach Sättigung bei 26° mit H_3BO_3 den „Mitteltiter":	1.61	(1.40?)	1.25
nach Mannitzusatz den Endtiter:	2.36		2.21
als Differenz Endtiter-Mitteltiter, freie H_3BO_3:	0.75	(0.81?)	0.96

Da diese Zahl niedriger ist, so folgt, daß die gesamte titrierbare H_3BO_3 frei vorhanden ist. Ihre Löslichkeit ist durch die Ggw. von Fluorborsäure vermindert. Als sicher muß angenommen werden, daß der irreversiblen durch die Titeränderung charakterisierten Rk. zwischen H_3BO_3 und HFl eine reversible mit Leitfähigkeitsänderung verbundene vorhergeht. — Die reversible Rk. scheint auch im System $KFl + H_3BO_3$ eintreten zu können, worauf die Gefrierpunkte von $KFl + H_3BO_3$-Lsgg.:

	KFl + n	H_3BO_3 n	Δ
erhitzt gewesen	0.233	0.492	1.85°
	0.233	0.246	1.79
k. bereitet	0.253	0.251	1.164

hinweisen. R. ABEGG, C. J. J. FOX u. W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **35**, 129; *C.-B.* **1903** II, 10).

b) $H_2O,B_2O_3,6HFl$ *bzw.* $4H_2O,2BFl_3$ (?). — Vielleicht $2HFl,BFl(OH)_2$. KRAUT. (Vgl. S. 454). — 1. W. absorbiert bei gewöhnlicher Temp. schnell und unter starker Erhitzung etwa 700 Vol. BFl_3 und verwandelt sich in ein farbloses, rauchendes Öl von D. 1.770, welches sehr ätzend wirkt und organische Stoffe verkohlt. — Es verliert beim Kochen etwa $^1/_5$ des aufgenommenen BFl_3 als solches, siedet dann erst weit über 100° und läßt sich unzersetzt destillieren. J. DAVY; GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Sättigt man W. mit BFl_3 und unterwirft man die Fl. der fraktionierten Dest. in einer Platinretorte im Ölbade, so gehen bei verschiedenen Tempp. Prodd. von verschiedener D. und von verschiedener Zus. über. Eine Fluorborsäure existiert nicht. A. BASAROW (*Compt. rend.* **78**, 1698; **79**, 483; *Bull. soc. chim.* [2] **22**, 8; *Ber.* **7**, 1121; *J. B.* **1874**, 233). — 2. Löst man krist. H_3BO_3 in konz. HFl nicht ganz bis zur Sättigung, konzentriert anfangs durch Abdunsten und erhält dann noch $^1/_2$ Stunde im bedeckten Platintiegel im Sieden, so bleibt Fluorborsäure von D. 1.5842 zurück, welche heim Abdampfen und Glühen mit überschüssigem PbO eine der Formel $H_2O,B_2O_3,6HFl,H_2O$ entsprechende Menge W. verliert. BERZELIUS. Doch vermutet BERZELIUS in DAVY's Säuren 1 Mol. H_2O weniger. Zersetzt sich mit W. nach: $4(H_2O,B_2O_3,6HFl) = 6HBFl_4 + B_2O_3 + 13H_2O$. BERZELIUS.

Von *Fluorboraten* sind nur die Salze des K und Na bekannt; ersteres entsteht durch Zusammenschmelzen von KFl mit B_2O_3, letzteres ist durch Zusammenkristallisieren von H_3BO_3 oder Na_3BO_3 mit NaFl erhalten worden. (S. bei K und Na, Bd. II, 1, S. 152, B); S. 425, A)). BERZELIUS. — Nach BASAROW existieren sie ebensowenig, wie die Säure selbst. — Über Verwendung von Fluorboraten zur elektrolytischen Metallgewinnung: G. LEUCHS (*Monit. scient.* [3] **16**, 1390; *J. B.* **1886**, 2016). — Über Fluorperborate des K vgl. Bd. II, 1, S. 153, des Ammoniums ds. Bd., S. 456.

c) $HBO_3,3HFl$ *bzw.* $H_4BFl_3O_3$ (?). — Bleibt bei der Einw. von BFl_3 auf CH_3OH als Rückstand. — D. 1.1574. — Kp. 92° (3 cm Hg-Druck). — Ist keine bestimmte chemische Verb., sondern ein Gemenge der bei der Hydratation von BFl_3 entstehenden Säuren: $2BFl_3 + 3H_2O = 2HFl + HBFl_4 + H_3BO_3$. V. GASSELIN (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 754; *C.-B.* **1893** I, 150).

d) Bezüglich der beiden von FR. LANDOLPH (*Ber.* **12**, (1879) 1584) erwähnten Verbb. $H_4B_2O_9,2HFl$ und $H_4B_2O_7,3HFl$, deren Formeln unverständlich sind, sei auf das Original verwiesen.

D. *Borfluorid-Ammoniak.* a) BFl_3,NH_3 (?). — Gleiche Vol. BFl_3 und NH_3 vereinigen sich zu einem weißen, undurchsichtigen, festen Körper, welcher in verschlossenen Gefäßen unverändert sublimiert, bei Ggw. von W. in sublimierendes NH_4BFl_4 und B_2O_3 zerfällt und sich in W. zu NH_4Fl und Ammoniumborat (nach BERZELIUS — genauer — zu Ammoniumfluorid-

fluorborat und Ammoniumborat) auflöst. J. DAVY. — Entsteht analog dem $SiFl_4,2NH_3$ (vgl. Bd. III, 1, S. 189) beim Einleiten von BFl_3 in trockenes NH_3. — Vollkommen flüchtig; greift das Glas an, wodurch die folgenden Zahlen eine Erklärung finden:

Substanz	ccm Gas	t°	mm Druck (bei 0°)	D.
0.0329	17.6	19.4	754.8	23
0.0322	17.4	20.8	754.4	22.9
0.0330	17.7	22.6	765.9	23
0.0322	17.4	24.6	765.9	23.1

Die theoretische D. eines Gemisches von 2 Vol. NH_3 und 2 Vol. BFl_3 ist 21.3. W. G. MIXTER (*Am. Chem. J.* **2**, 153; *J. B.* **1881**, 50).

b) $BFl_3,2NH_3$ (?) und c) $BFl_3,3NH_3$ (?). — 1 Vol. BFl_3 vereinigt sich sowohl mit 2, wie mit 3 Vol. NH_3 zu einer wasserhellen Fl., welche durch Erhitzen, sowie an der Luft oder durch trockenes CO_2 oder HCl das überschüssige NH_3 verlieren und sich in a) verwandeln. J. DAVY.

	a)		DAVY		b)		DAVY		c)		DAVY
BFl_3	68	80.0	80	BFl_3	68	66.67	67	BFl_3	68	57.14	57
NH_3	17	20.0	20	$2NH_3$	34	33.33	33	$3NH_3$	51	42.86	43
BFl_3,NH_3	85	100.0	100	$BFl_3,2NH_3$	102	100.00	100	$BFl_3,3NH_3$	119	100.00	100

E. *Ammoniumborfluorid.* NH_4Fl,BFl_3 *bzw.* NH_4BFl_4. — 1. B_2O_3 treibt aus 4 Mol. NH_4Fl 3 Mol. NH_3 aus und bildet eine Verb. von 1 Mol. $B_2O_3,6HFl$ mit 2 Mol. NH_4Fl nach: $B_2O_3 + 8NH_4Fl = 2NH_4Fl,B_2O_3,6HFl + 6NH_3$, welche sich beim Abdampfen in: $2NH_4BFl_4 + 3H_2O$ zersetzt und durch Sublimation von B_3O_3 befreit werden kann. BERZELIUS. – 2. H_3BO_3 setzt sich mit $(NH_4)_2SiFl_6$ in der Glühhitze in NH_4BFl_4, welches sublimiert, um. F. STOLBA (*Z. anal. Chem.* **9**, 95; *J. B.* **1870**, 970). — 3. Käufliche rohe HFl wird mit soviel H_3BO_3 versetzt, als sich darin löst, dann wird NH_3 bis zur alkal. Rk. hinzugefügt und das Gemisch gekocht. Man filtriert von dem, aus der rohen HFl stammenden, jetzt ausgeschiedenen SiO_2 ab, läßt das Filtrat erkalten und kristallisiert das sich abscheidende Salz mehrmals aus h. W. um. FR. STOLBA (*Chem. Techn. Centralanzeiger* **7**, (1889) 459; *C.-B.* **1890** I, 211). — Das Sublimat ist weiß, an den heißeren Stellen geschmolzen und durchsichtig, aber nicht kristallinisch. Aus der wss. Lsg. kristallisiert das Salz in kleinen, sechsseitigen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen. BERZELIUS. — $D.^{17.5}$ 1.851. FR. STOLBA. — Schmeckt wie NH_4Cl. — Ll. in W., zl. in Alkohol. BERZELIUS. Löst sich in 4 T. W. von 16°, in 1.02 bis 1.05 T. W. beim Kp. der Lösung. FR. STOLBA. — Die wss. Lsg. rötet Lackmus. BERZELIUS. — Die frisch bereitete wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach sauer. — Bräunt, mit schwacher HCl befeuchtet, Curcumapapier namentlich beim Eintrocknen. F. STOLBA (*Z. anal. Chem.* **3**, 95; *J. B.* **1870**, 970). — Verflüchtigt sich beim Erhitzen im Platintiegel, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. FR. STOLBA (*Chem. techn. Centralanzeiger* **7**, **(1889)** 459; *C.-B.* **1890** I, 211). — Färbt die Gasflamme schön grün. F. STOLBA (*Z. anal. Chem.* **9**, 95; *J. B.* **1870**, 970). — Die Lsg. in W. enthaltendem A. brennt ohne grüne Flamme. FR. STOLBA (*Chem. techn. Centralanzeiger* **7**, (1889) 459; *C.-B.* **1890** I, 211). — Wird durch Vermischen mit NH_3 und Abdampfen nicht verändert. — Die wss. Lsg. greift Glas nicht an. BERZELIUS. — Ist nur schwach antiseptisch und im Gegensatze zu $(NH_4)_2SiFl_6$ nur ein schwaches Gift. FR. STOLBA.

F. *Ammoniumfluorborat.* $(NH_4)HB_2Fl_2O_3$ *bzw.* $(NH_4O).Fl.B.O.B.Fl.OH$. — Liefert bei der Einw. von H_2O_2 ein Gemenge von $(NH_4)_2B_2Fl_2O_6$ und NH_4BO_3. G. PETRENKO (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 37; *C.-B.* **1902** I, 1111).

G. *Ammoniumfluorperborate.* a) $(NH_4)_2B_2Fl_2O_6$ *bzw.* $((NH_4).O.O)FlBOO.B.Fl(O.ONH_4)$. — Entsteht neben NH_4BO_3 beim Auflösen von F) in 8%igem H_2O_2 und Fällen der Lsg. mit Alkohol. G. PETRENKO.

b) $(NH_4)_2B_2Fl_2O_6,3H_2O$. — Man löst äqu. Mengen von H_3BO_3 und NH_4Fl in einer Platinschale in einer geringen Menge W., fügt einen Überschuß von H_2O_2, dann NH_3 und schließlich A. hinzu; die Fällung wird wieder in H_2O_2 gelöst und noch einmal in gleicher Weise behandelt. — Weißes, kristallinisches, ziemlich beständiges Pulver; riecht im trockenen Zustande nach NH_3. — Bei der Lsg. in W. zersetzt sich das Salz, wobei der Geruch nach NH_3 deutlich hervortritt; die wss. Lsg. zersetzt sich beim Erwärmen unter Entw. von O und B. von NH_4NO_2. P. Melikoff u. S. Lordkipanidze (*Ber.* **32**, (1899) 3511; *C.-B.* **1900** I, 271; *J. russ. phys. Ges.* **32**, 77; *C.-B.* **1900** I, 1091).

	Berechnet	P. Melikoff u. S. Lordkipanidze Gefunden
NH_3	13.82	14.16
B	8.93	9.12
O (aktiv)	19.51	19.54

BOR UND CHLOR.

Übersicht: A. *BCl_3*, S. 457. — B. *Boroxychloride.* a) BOCl(?), S. 460. — b) $BOCl_3$, S. 460. — c) $7B_2O_3,2BCl_3$, S. 461. — d) $B_8O_{11}Cl_2$, S. 461. — C. *Borchlorid-Ammoniak.* a) Allgemeines, S. 461. — b) $2BCl_3,3NH_3$(?), S. 462. — c) $2BCl_3,9NH_3$(?), S. 462. — D. *$B_2(NH)_3$, 3HCl*, S. 462. — E. *BCl_3,NOCl*, S. 462. — F. *B_2S_3,BCl_3*, S. 463. — G. *B_2S_3,SCl_4*, S. 463.

A. *Bortrichlorid.* BCl_3. — Über Verwandtschaft des Bor zum Chlor: Müller-Erzbach (*Ann.* **221**, 125; *J. B.* **1883**, 27). — a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Amorphes, im Vakuum ohne Temperaturerhöhung getrocknetes Bor entzündet sich in Chlorgas, Berzelius (*Pogg.* **2**, (1824) 147), Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* **70**, 185; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 213; *Instit.* **1870**, 33; *Z. Chem.* [2] **6**, 184; *J. B.* **1870**, 132), erglüht bei 410°, H. Moissan (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689; *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, (1895) 296), und verbrennt lebhaft; vorher erhitztes Bor brennt erst bei höherer Temp. Berzelius. — Bei der Darst. bedient man sich zweckmäßig zur Kondensation eines etwa 6 Zoll langen und 1.5 Zoll weiten Rohres, welches so geneigt ist, daß der Ablauf des BCl_3 dem Chlorstrome entgegen gerichtet ist. Das Rohr wird mit Schnee und konz. HCl auf etwa —10° abgekühlt. H. Schnitzler (*Dingl.* **211**, 485; *J. B.* **1874**, 231). — Es empfiehlt sich, das amorphe Bor vorher in einem Strome von H zu trocknen und die Temp. nicht zu hoch zu nehmen. Da das BCl_3 bereits bei sehr niedriger Temp. siedet, so muß die Vorlage gut abgekühlt werden. In dieser sammelt sich dann eine grünlichgelb gefärbte Fl. an, die aus reinem BCl_3, das etwas Cl gelöst enthält, besteht. Um letzteres zu entfernen, schüttelt man die Fl. in der Kältemischung mit etwas Hg, bis sie farblos geworden ist. L. Gattermann (*Ber.* **22**, 195; *C.-B.* **1889** I, 274); Henry C. C. Maisch (*Dissertation, Heidelberg* **1889**; *C.-B.* **1889** II, 905); H. Gautier (*Compt. rend.* **129**, 678; *C.-B.* **1899** II, 1093; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, 352; *C.-B.* **1899** II, 1093). — 2. Gasförmige HCl wird durch amorphes Bor unter Lichterscheinung und Wärmeentwicklung zersetzt; zur Beendigung der Rk. ist höhere Temp. notwendig. Dabei wird BCl_3, aber zugleich durch Einw. von HCl auf das Glas bei Ggw. von Bor auch $SiCl_4$ gebildet. Wöhler u. Sainte-Claire Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 84; *Ann.* **105**, (1858) 67; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 284; *C.-B.* **1857**, 945; *Compt. rend.* **45**, (1857) 888; *Instit.* **1857**, 389; *J. B.* **1857**, 94). — 3. $HgCl_2$, $PbCl_2$ und AgCl werden durch amorphes Bor beim Erhitzen unter B. von BCl_3 reduziert. Wöhler u. Sainte-Claire Deville. — 4. Cl reagiert mit einem glühenden Gemenge von B_2O_3 und Kohle nach: $B_2O_3 + 6Cl + 3C = 2BCl_3 + 3CO$. Das gebildete Gasgemenge enthält 2 Vol. BCl_3 auf 3 Vol. Kohlenoxyd. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* **31**, (1826) 346; **33**, (1826) 376). — 5. Bei drei-

bis viertägigem Erhitzen von fein gepulvertem B_2O_3 mit der doppelten Gewichtsmenge PCl_5 auf 150°. Die Rk. verläuft nach: $6PCl_5 + 9B_2O_3 = 10BCl_3 + 4B_2O_3 + 3P_2O_5$, ohne daß eine Spur von $POCl_3$ gebildet würde: man erhitzt feingepulvertes B_2O_3 mit der doppelten Gewichtsmenge PCl_5 drei bis vier Tage lang auf 150°, kühlt vor dem Öffnen der Röhren gut ab und erwärmt letztere dann im Wasserbade. Der weiße Röhrenrückstand gibt über freiem Feuer noch ansehnliche Mengen von BCl_3 ab. Bei weiterem Erhitzen, schließlich bis zum Glühen, bleibt dann ein weißer, unschmelzbarer, in W. unl. Rückstand, der bei anhaltendem Kochen mit W. oder Alkalien in H_3BO_3 und H_3PO_4 zerfällt. G. GUSTAVSON (*Z. Chem.* [2] **6**, 521; *Ber.* **3**, 426; *C.-B.* **1870**, 822; *J. B.* **1870**, 285 u. 396). — 6. PCl_3Br_2 wirkt leicht auf B_2O_3 ein unter B. von BCl_3 und freiem Brom. BBr_3 wird dabei nicht oder höchstens in untergeordneter Menge gebildet. G. GUSTAVSON. — 7. Beim Erhitzen von amorphem Bor mit CCl_4 auf 200° bis 250° nach: $4B + 3CCl_4 = 4BCl_3 + 3C$. Mit C_2Cl_4 geht die Rk. weniger gut und mit C_6Cl_6 gar nicht. C. CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 18; *C.-B.* **1892** I, 375). — 8. B_2S_3 verbrennt in Cl unter B. von BCl_3 und SCl_4. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, 203; *Ber.* **25**, Ref. 717; *C.-B.* **1892** II, 444). — 9. Neben H_2S beim Erhitzen von B_2S_3 im Strome von HCl auf 400°. H. MOISSAN. — 10. Aus 1 Mol. BBr_3 und 1 Mol. $AsCl_3$. TARIBLE (*Compt. rend.* **132**, 204; *C.-B.* **1901** I, 498). — 11. $BOCl_3$(?) spaltet sich beim Erhitzen unter B. von BCl_3 nach: $3BOCl_3 = BCl_3 + B_2O_3 + 3Cl_2$. C. COUNCLER (*Ber.* **11**, 1108; *J. prakt. Chem.* [2] **18**, 399; *J. B.* **1878**, 862).

b) *Reinigung.* — Das BCl_3 wird durch Rektifizieren über Hg vom absorbierten Cl befreit. BERZELIUS; WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Die Reinigung des BCl_3 kann wegen seines niedrigen Kp. nicht wie üblich vorgenommen werden, sondern man verfährt am zweckmäßigsten in der folgenden Weise: Die als Vorlage dienende PELIGOT'sche Röhre wird an ihrem einen Ende durch einen Kork verschlossen und an dem anderen Ende durch einen Kork mit einer zweimal rechtwinkelig umgebogenen, nicht zu weiten Glasröhre verbunden. Der eine Schenkel dieses Rohres taucht in ein etwa 50 cm langes Einschmelzrohr, welches an seinem oberen Ende bereits vorher etwas eingeschnürt ist und welches in einem hohen, engen Cylinder, von einer guten Kältemischung umgeben, aufgestellt ist. Nachdem diese einige Minuten gewirkt hat, erwärmt man die PELIGOT'sche Röhre mit der Hand oder mit W. von 20°. Das BCl_3 destilliert dann in die Einschmelzröhre hinein und kann, wenn man mit dem Erwärmen nachläßt, sobald zuviel Dämpfe unkondensiert austreten, auf diese Weise fast vollständig gewonnen werden. Das Ende der Zuleitungsröhre taucht man zweckmäßig in das bereits kondensierte Chlorid ein, da dann die Gasblasen durch die stark abgekühlte Fl. streichen müssen und so vollständig kondensiert werden. Trotzdem entweichen aus der Kondensationsröhre noch dicke Dämpfe des furchtbar rauchenden Chlorides, doch bedeuten diese keinen großen Verlust an Chlorid. L. GATTERMANN; HENRY C. C. MAISCH.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farbloses Gas. BERZELIUS. — Kann durch Abkühlen zu einer leicht beweglichen Fl. verdichtet werden. — Sowohl das gasförmige wie das flüssige BCl_3 bilden an der Luft starke weiße Nebel. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — $D.^{17}$ 1.35, WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, $D.^0_4$ 1.43386. A. GHIRA (*Z. physik. Chem.* **12**, 768; *C.-B.* **1894** I, 455). — Mol.-Vol. bei 0°: 81.94. A. GHIRA. — Kp. 17°, WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, $Kp._{760}$ 18.23°, REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**; *J. B.* **1863**, 70), $Kp._{757}$ 18.2° bis 18.8°. P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **25**, 221; *C.-B.* **1900** II, 1053).

Dampftension nach TH. TATE (*Phil. Mag.* [4] **26**, 502; *Arch. phys. nat.* **19**, 140; *J. B.* **1863**, 64):

bei	—30°	—20°	—10°	0°	+10°	+20°
mm	98.25	159.46	250.54	381.32	562.94	807.50

bei	+30°	+40°	+50°	+60°	+70°	+80°
mm	1127.50	1535.25	2042.25	2658.52	3392.12	4248.28

Formel für die Berechnung der Dampfspannungen: C. ANTOINE (*Compt. rend.* **107**, 778 u. 836; *J. B.* **1888**, 179). — DD. 3.97 bzw. 4.065. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE

DEVILLE. — *Bildungswärme*: $B + Cl_3 = BCl_3$ (Gas) .... + 10400 cal. L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **70**, 185; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 213; *J. B.* **170**, 132); BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 110). — Bei Einw. von BCl_3 auf das 140-fache seines Gew. W. werden für 1 g 7200 cal., für 1 Äq. 79200 cal. entwickelt. L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE. — Bei 0^0 und 1000 bis 3000 S. Nichtleiter des elektrischen Stromes. — Besitzt bei 0^0 für binäre Salze und starke Säuren keine Ionisierungstendenz. P. WALDEN. — Dehnt sich beim Erwärmen sehr stark aus. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

d) *Chemisches Verhalten.* — BCl_3 wird durch O_3 nicht angegriffen, auch nur wenig unter Abscheidung von B_2O_3, wenn ein Gemenge von BCl_3 und O der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt wird; dagegen erfolgt bei der andauernden Einw. des Funkens auf ein Gemisch von BCl_3 und O lebhafte Einw. nach: $2BCl_3 + 3O = B_2O_3 + 3Cl_2$. A. MICHAELIS u. P. BECKER (*Ber.* **14**, 914; *J. B.* **1881**, 201). — S wirkt selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 250^0 nicht ein. G. GUSTAVSON (*Z. Chem.* [7] **7**, 418; *J. B.* **1871**, 256). — Über Einw. von Fl vgl. S. 450. — Kann über Na unverändert destilliert werden; bei 150^0 entsteht etwas freies Bor. G. GUSTAVSON (*Z. Chem.* [2] **6**, 521; *J. B.* **1870**, 286). — Beim Erhitzen von Mg im Dampfe von BCl_3 verläuft die Rk.: $6Mg + 2BCl_3 = Mg_3B_2 + 3MgCl_2$. F. JONES u. R. L. TAYLOR (*J. Chem. Soc.* **39**, 214; *Ber.* **14**, 1397; *J. B.* **1881**, 200). — Zinkstaub wirkt selbst bei 200^0 nicht ein. G. GUSTAVSON. — Gibt mit durch H reduziertem Fe ein Eisenborid von grauer Farbe. HENRI MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 319; *Ber.* **25**, Ref. 267; *C.-B.* **1892** I, 474). — Oberflächlich oxydiertes Natriumamalgam scheidet bei eintägigem Erhitzen mit BCl_3 auf 150^0 Bor aus, ohne Borwasserstoff zu bilden. G. GUSTAVSON. — Gasförmiges und fl. BCl_3 zersetzten sich mit W. in HCl und H_3BO_3. — Dabei tritt nach WÖHLER u. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE Geruch nach HOCl auf, nach DUMAS wird durch wenig W. ein festes Hydrat gebildet, welches durch H bei schwacher Glühhitze in HCl und Bor zersetzt wird. S. auch LIEBIG (*Schw.* **47**, (1826) 117). — Einw. von H_2S vgl. S. 444. — Reagiert bei etwa achtstündigem Erhitzen mit SO_3 in geschlossenen Glasröhren auf 120^0; wahrscheinlich nach: $2BCl_3 + 4SO_3 = 3SO_2Cl_2 + B_2O_3 + SO_3$. G. GUSTAVSON (*Ber.* **6**, 9; *J. B.* **1873**, 209). — Gibt bei hoher Temp. mit Jodwasserstoff BJ_3, MOISSAN (*Compt. rend.* **112**, 717; *Ber.* **24**, Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 860), mit P_2O_5 im geschlossenen Rohre $POCl_3,BCl_3$ nach: $P_2O_5 + 2BCl_3 = PBO_4 + POCl_3,BCl_3$. GUSTAVSON (*Z. Chem.* [2] **7**, 417; *J. B.* **1871**, 250). — Über Einw. auf B_2O_3 vgl. bei B, a) S. 460. — SiO_2 reagiert mit BCl_3 bei hohen Tempp. unter B. von B_2O_3 und $SiCl_4$; analog verhalten sich ZrO_2 und TiO_2. L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE. — Einw. von NH_3 vgl. S. 461 u. S. 462, von N_2O_4 vgl. S. 462, von PH_3 vgl. S. 469. — Bildet mit SCl_4 ein bei gewöhnlicher Temp. fl., bei -23^0 festes Doppelchlorid. H. MOISSAN. — Vereinigt sich äußerst leicht und unter Zischen mit $POCl_3$ nach: $B_2O_3 + 2POCl_3 = PBO_4 + POCl_3,BCl_3$. G. GUSTAVSON. Es bildet sich so keine kristallisierte Verbindung. G. ODDO u. M. TEALDI (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 431; *C.-B.* **1904** I, 918). — Läßt man BCl_3 auf Al_2O_3 einwirken, so bildet sich bei einer Temp., bei welcher sich aus Al, Cl und Kohle $AlCl_3$ bildet, $AlCl_3$ und Aluminiumborat. — Leitet man BCl_3-Dampf durch ein innen nicht glasiertes und mit ebenfalls nicht glasierten Porzellanstücken angefülltes Porzellanrohr, so wird die Masse des Porzellans bei heller Rotglut stark angegriffen, indem sich $AlCl_3$, $SiCl_4$ und Aluminiumborat bilden. Bei Anwendung von glasiertem Porzellan bildet sich auch noch ein Doppelsalz von $AlCl_3$ und KCl. L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **75**, 1819; *J. B.* **1872**, 211; *Ann. Chim. Phys.* [5] **7**, 452 u. 476; *J. B.* **1876**, 217). — Zersetzt sich mit A. in HCl und Borsäureester.

H. Schiff (*Ann. Suppl.* **5**, 154; *J. B.* **1867**, 553). — Wirkt leicht auf organische Verbb., welche OH- oder NH_2-Gruppen enthalten; bildet z. B. mit einem Gemenge von $CH_3.COOH$ und $(CH_3.CO)_2O$ neben $CH_3.COCl$ und HCl eine kristallisierte Verb., welche mit W. in H_3BO_3 und $CH_3.COOH$ zerfällt, und liefert mit $C_2H_5.NH_2$ eine schmelzbare und flüchtige Verb., welche bei 200° unter B. von BN zerfällt. G. Gustavson (*Z. Chem.* [2] **6**, (1870) 521). — Einw. auf verschiedene Alkohole: C. Councler (*Ber.* **11**, 1106; *J. prakt. Chem.* [2] **18**, 371; *J. B.* **1878**, 862). — Reagiert heftig mit $C_6H_5.NH_2$ unter Entw. beträchtlicher Mengen von HCl und B. eines weißen, in Ae. unl., bei 175° schmelzenden Körpers, der 26.3 % Cl enthält, also wohl durch Einw. einer gleichen Zahl von Mol. und Austritt von 2 Mol. HCl entstanden ist. Rideal (*Ber.* **22**, 992; *C.-B.* **1889** II, 130). — Leitet man den Dampf von wasserfreier HCN zu abgekühltem fl. BCl_3, so bildet sich eine feste Masse, welche sich bei gewöhnlicher Temp. schon in eine braun gefärbte Fl. verwandelt. C. A. Martius (*Ann.* **109**, 81; *C.-B.* **1859**, 221; *J. B.* **1858**, 71). — Reagiert weder mit KCN, noch mit AgCN unter B. von Borcyanid. G. Gustavson (*Z. Chem.* [2] **6**, 521; *J. B.* **1870**, 286). — Bildet mit $C_2H_5.CN$ eine kristallinische Verb. A. Gautier (*Compt. rend.* **63**, (1866) 920; *Ann.* **142**, (1867) 289; *Z. Chem.* [2] **3**, (1867), 14; *J. B.* **1866**, 500). — Vereinigt sich mit CNCl zu einer weißen Verb. von der Zus. $BCl_3,CNCl$. C. A. Martius. — Bildet beim Einleiten in $C_6H_5.CH_2OH$ neben $C_6H_5.CH_2Cl$ Dibenzyl. C. Councler (*Ber.* **10**, 1655; *J. B.* **1877**, 867). — BCl_3 setzt sich beim Erhitzen mit CBr_4 im geschlossenen Rohre auf 150° bis 200° zu 10.12 % bis 10.20 % um. G. Gustavson (*Ann. Chim. Phys.* [5] **2**, 200; *J. B.* **1874**, 47). — Setzt sich mit $Zn(C_2H_5)_2$ zu Boräthyl um. E. Frankland (*Proc. Roy. Soc.* **25**, (1877) 165; *J. B.* **1876**, 469). — Einw. auf Quecksilberdiphenyl und -ditolyl: A. Michaelis u. P. Becker (*Ber.* **13**, (1880) 58; **15**, (1882) 180; *J. B.* **1880**, 937; **1882**, 1034). — Einw. auf Acetylaceton und Acetessigester: A. Rosenheim, W. Löwenstamm u. L. Singer (*Ber.* **36**, 1839; *C.-B.* **1903** II, 192). — Einw. auf Diketone: W. Dilthey (*Ann.* **344**, 300; *C.-B.* **1906** Ib, 1408). — Vgl. auch Fr. J. Schumacher (*Über Boronium- und Titanoniumsalze, Dissertation, Zürich* **1906**).

	Berechnet von Wöhler u. Sainte-Claire Deville	Berzelius	Wöhler u. Sainte-Claire Deville a)	Wöhler u. Sainte-Claire Deville b)	G. Oddo u. M. Tealdi
B	9.3	9.257	9	9.3	
3Cl	90.7	90.743	91	90.7	90.44
BCl_3	100.0	100.000	100	100.0	

Berzelius (*Pogg.* **2**, (1824) 148). — a) nach 1), b) nach 2) dargestellt; letzteres enthielt noch etwas $SiCl_4$. Wöhler u. Sainte-Claire Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 84). — Käufliches Produkt: G. Oddo u. M. Tealdi.

B. *Boroxychloride.* a) BOCl(?). — Beim Erhitzen von äquivalenten Mengen von B_2O_3 und BCl_3 auf 150° wird eine weiße gelatinöse Masse gebildet, die beim Erwärmen auf 100° die Hälfte des angewandten Chlorids abgibt, während der weiße Rückstand erst beim starken Erhitzen unter Entw. von BCl_3 und B. von B_2O_3 zersetzt wird. G. Gustavson (*Z. Chem.* [2] **6**, 521; *Ber.* **3**, 426; *C.-B.* **1870**, 822; *J. B.* **1870**, 285, 396). — Ein Prod. von der Zus. BOCl existiert nicht; wenn äquivalente Mengen von B_2O_3 und BCl_3 angewandt werden, so kann das bei 100° zurückbleibende Prod. nicht $BCl_3 + B_2O_3 = 3BOCl$ sein, sondern müßte nach: $(2BCl_3 + 2B_2O_3) - BCl_3 = B_5O_6Cl_3 = BCl_3,2B_2O_3$ zusammengesetzt sein. R. Lorenz (*Ann.* **247**, 241; *Ber.* **21**, Ref. 701; *J. B.* **1888**, 83).

b) $BOCl_3$. — Als Nebenprodukt bei der Bereitung von fl. BCl_3 erhält man häufig eine gelbgrün gefärbte Fl., welche man durch Erhitzen auf 100° leicht von jeder Spur noch vorhandenem BCl_3 befreien kann. — Die Umstände, unter welchen dieser Körper entsteht, lassen sich nicht genau angeben. Meist erhält man ihn, wenn man mit wenig Kohle gemengtes B_2O_3 in einem nicht zu langsamen Chlorstrome erhitzt und das gewonnene Gas durch eine, in einer Kältemischung befindliche Glasröhre gehen läßt. Dann verdichtet sich

neben BCl_3 auch $BOCl_3$ und bleibt zurück, wenn man das BCl_3 durch Wärme verjagt. Die Darst. gelingt jedoch auf diesem Wege nicht immer. — Zerfällt beim Erhitzen nach: $3BOCl_3 = B_2O_3 + BCl_3 + 3Cl_2$. — Zersetzt sich mit W. nur langsam; man erhält gelöst Cl, HCl und H_3BO_3. C. COUNCLER (*Ber.* **11**, 1108; *J. prakt. Chem.* [2] **18**, 399; *J. B.* **1878**, 230 u. 862).

Weder bei der Einw. von O_3 auf BCl_3 in der Kälte, noch beim Hindurchleiten von O und BCl_3-Dampf durch den ringförmigen Raum des Ozonapparates, worin das Gemisch der dunklen Entladung eines starken Induktionsstromes ausgesetzt wurde, noch beim Hindurchschlagen von elektrischen Funken durch ein Gemisch von BCl_3 und O konnte die B. von $BOCl_3$ wahrgenommen werden, obwohl in den beiden letzteren Fällen B_2O_3 entstand. A. MICHAELIS u. P. BECKER (*Ber.* **14**, 914; *J. B.* **1881**, 201). — Beim Erhitzen eines innigen Gemisches von B_2O_3 und Kohle im Cl-Strome kondensiert sich in der mit NaCl und Schnee gekühlten Vorlage, zweckmäßig bei langsam geleitetem Gasstrome, eine gelblich bis braun gefärbte Fl., welche stark raucht und bei der Dest. zunächst BCl_3 liefert. Beim Erhitzen bläht sich die zurückbleibende, faserige, fast papierweiße M., welche an der Luft erst nach längerer Zeit zu rauchen beginnt, unter Entw. von Dämpfen auf und schmilzt dann zu B_2O_3. Die Dämpfe rauchen an der Luft, reagieren sauer und riechen nach HCl. Die Substanz löst sich unter Erwärmen in W. Nebenbei bildet sich in dem Glühröhrchen ein Sublimat von weißen Nadeln von Perchlorbenzol. — Die Prodd. im Destillierkölbchen zeigen verschiedene Zus., welche mit dem Verhältnis von B_2O_3 zur Kohle wechselt. Ber. für $BOCl_3$: $B_2O_3 = 10.5\,\%$, $Cl = 79.8\,\%$; gef. 1. 66.2 % B_2O_3; 2. 17.5 % Cl und 82.2 % B_2O_3; 3. 82.5 % B_2O_3; 4. 20.2 % Cl und 77.8 % B_2O_3; 5. 23.5 % Cl und 74.8 % B_2O_3; 6. 24.2 % Cl; 7. 19.5 % Cl und 78.3 % B_2O_3. Unter keinen Umständen entsteht also ein nach der Formel $BOCl_3$ zusammengesetzter Körper. — Die Möglichkeiten, auf Grund obiger Analysen Formeln aufzustellen, sind folgende: a) $2BCl_3,9B_2O_3$ (ber. 24.4 % Cl, 72.8 % B_2O_3, 2.5 % Bor) stimmt für Analyse 5) und 6); b) $2BCl_3,11B_2O_3$ (ber. 21.2 % Cl, 76.6 % B_2O_3, 2.2 % Bor) stimmt für Analyse 4); c) $2BCl_3,12B_2O_3$ (ber. 19.5 % Cl, 78.1 % B_2O_3, 2.0 % Bor) stimmt für Analyse 7); d) $2BCl_3,14B_2O_3$ (ber. 17.5 % Cl, 80.5 % B_2O_3, 1.8 % Bor) stimmt für Analyse 2) und 3). R. LORENZ.

		C. COUNCLER
B	8.24	7.76
O	11.98	80.10
Cl	79.78	
$BOCl_3$	100.00	

c) $7B_2O_3,2BCl_3$. — Geschmolzenes, fadenförmiges B_2O_3 wird mit BCl_3 im geschlossenen Rohr 30 Stunden auf 160° erhitzt; beim Einstellen des Rohres in eine Kältemischung scheidet sich eine weiße Substanz aus, welche das noch überschüssige BCl_3 mit in sich einschließt, so daß der ganze Röhreninhalt erstarrt. Die Masse wird bei Zimmertemperatur wieder fl. Nach dem Öffnen der Röhre wird der fl. Inhalt aus einem trockenen Kölbchen destilliert, wobei zunächst BCl_3 abdestilliert und eine erstarrte schaumige, etwas durchscheinende Masse zurückbleibt. R. LORENZ.

	Berechnet für $7B_2O_32BCl_3$,	Berechnet für BOCl	R. LORENZ Gefunden	
B_2O_3	67.6	37.3	74.2	72.4
B	3.0	5.8		
Cl	29.3	56.8	28.9	28.1
	99.9	99.9		

d) $B_8O_{11}Cl_2$. — Die Menge des aus der Fl., welche beim Erhitzen von B_2O_3 und Kohle im Chlorstrome erhalten wird (s. bei $BOCl_3$), abdestillierenden BCl_3 und des verbleibenden Rückstandes zeigt, daß das Gesamtprodukt ein aus Bor, Cl und O bestehender Körper ist; das Mittel aller Bestimmungen stimmt ganz genau auf die Formel $B_8O_{11}Cl_2$. — Das Prod. würde in der Hitze nach: $3B_8O_{11}Cl_2 = 2BCl_3 + 11B_2O_3$ zerfallen. R. LORENZ.

		R. LORENZ (Mittel)
B_2O_3	76.6	76.9
B	2.2	
Cl	21·2	20.98
$B_8O_{11}Cl_2$	100.0	

C. *Borchlorid-Ammoniake.* a) *Allgemeines.* — Bei —23° bindet 1 Mol. BCl_3 15 Mol., bei 0° 6 Mol. NH_3. Bei 0° besitzt das Prod. eine Dissoziationsspannung von 1041 mm, d. h. diejenige von $NH_4Cl,3NH_3$. Die Entw. von 9 Mol. NH_3 zwischen —23° und 0° beweist die Anwesenheit von 3 Mol. $NH_4Cl,3NH_3$ bei —23°. Bei —23° entspricht die Rk. der Gleichung:

$BCl_3 + 15NH_3 = 3(NH_4Cl,3NH_3) + B(NH_2)_3$, bei 0° der Gleichung: $BCl_3 + 6NH_3 = 3NH_4Cl + B(NH_2)_3$. Wird nicht jede Temperaturerhöhung vermieden, so setzt die Rk. $2B(NH_2)_3 = B_2(NH)_3 + 3NH_3$ ein. A. Joannis (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1106; *C.-B.* **1903** I, 275. — Vgl. S. 440, 441.

b) $2BCl_3.3NH_3$ (?). — 1. 1 Vol. BCl_3-Gas verdichtet 1½ Vol. NH_3-Gas zu einer weißen Masse, welche weniger flüchtig als NH_4Cl und unzersetzt sublimierbar ist und sich mit W. in $(NH_4)_3BO_3$ und NH_4Cl zersetzt. Berzelius. — 2. Man leitet trockenes NH_3 zu gut abgekühltem fl. BCl_3. Die Vereinigung geht unter sehr heftiger Wärmeentwicklung vor sich. — Vollkommen mit NH_3 gesättigt ist die Verb. ein weißes, fein kristallinisches Pulver, welches an der Luft nicht raucht, sich aber mit W. unter Erhitzung in NH_4Cl, H_3BO_3 und HCl zersetzt. Beim Erhitzen für sich sublimiert sie unverändert; wird sie aber mit NH_3 dampfförmig durch ein glühendes Rohr getrieben, so wird sie in weißes, beim Erhitzen an der Luft schön leuchtendes BN verwandelt. C. A. Martius (*Ann.* **109**, 80; *C.-B.* **1859**, 221; *J. B.* **1858**, 71).

		Martius
2B	7.69	
6Cl	74.47	74.41
$3NH_3$	17.79	17.77
$2BCl_3,3NH_3$	99.95	

c) $2BCl_3,9NH_3$ (?). — Trockenes NH_3 treibt bei +8° aus der festen Verb. BCl_3,PH_3 (s. S. 469) den PH_3 aus. — Das entstehende Prod. ist an der Luft wenig veränderlich und verliert erst beim Erhitzen über 50° Gas. Wird durch W. schnell unter B. einer schwach alkal. reagierenden Fl. zersetzt. (Ber. 39.43% NH_3; gef. im Mittel 39.25%.) A. Besson (*Compt. rend.* **110**, 517; *Ber.* **23**, Ref. 274; *C.-B.* **1890** I, 790). — Könnte ein Gemenge von $6NH_4Cl$ und $B_2(NH)_3$ sein. A. Joannis (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1106; *C.-B.* **1903** I, 275).

D. *Borimidchlorhydrat.* $B_2(NH)_3,3HCl$. — $B_2(NH)_3$ reagiert mit HCl heftig unter starker Erwärmung und B. von $B_2(NH)_3,3HCl$. — Man verflüssigt über $B_2(NH)_3$ einen Überschuß von trockenem HCl, schüttelt das geschlossene Rohr einige Zeit und läßt den Überschuß der HCl bei gewöhnlicher Temp. verdunsten. — Schweres, weißes Pulver. — Ganz unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch W. zersetzt. A. Stock u. M. Blix (*Ber.* **34**, 3045; *C.-B.* **1901** II, 1035).

		A. Stock u. M. Blix	
2B	12.46	12.71	
3N	23.86	23.36	
6H	3.43		
3Cl	60.25	60.22	60.34
$B_2(NH)_3,3HCl$	100.00		

E. $BCl_3,NOCl$. — Bildet sich neben B_2O_3 bei der Einw. von N_2O_4 auf BCl_3 offenbar nach: $2BCl_3 + 3N_2O_4 = B_2O_3 + 3O + 6NOCl$ und: $6BCl_3 + 6NOCl = 6(BCl_3,NOCl)$, also nach: $8BCl_3 + 3N_2O_4 = 3O + B_2O_3 + 6(BCl_3,NOCl)$: Man läßt zu 30 g BCl_3, welches sich in einem Cylinder mit doppelt durchbohrtem Korke befindet, durch dessen eine Durchbohrung ein bis in die Mitte reichendes Zuleitungsrohr, durch dessen andere ein Ableitungsrohr geführt ist, welches in einen zweiten leeren Cylinder mündet, langsam 12 g N_2O_4 treten, wobei beide Cylinder durch eine Kältemischung gut gekühlt werden. Unter sehr lebhafter Einw. scheidet sich ein fester Körper aus; ohne daß das Auftreten von einem Oxychlorid des N zu bemerken ist, erscheinen an der Wand des leeren Cylinders wenige, gelblich gefärbte Kristalle. Nachdem das N_2O_4 vollständig zudestilliert ist, wird der Cylinder zur Vollendung der Rk. zwei Tage lang verschlossen in der Kälte stehen gelassen und darauf der Inhalt durch Einstellen des Cylinders in noch nicht lauwarmes W. in einen anderen gut gekühlten Cylinder destilliert. In diesen sublimieren dabei sehr flüchtige, schwefelgelb gefärbte Kristalle, deren braunrot gefärbter Dampf an feuchter Luft einen starken, weißen Rauch verbreitet, der wie Königswasser riecht und die Flamme lebhaft grün färbt. Da gleichzeitig mit den Kristallen eine dunkelgelb gefärbte Fl., offenbar eine Lsg. der gelben Verb. in überschüssigem BCl_3, destilliert, läßt man sie durch Umkehren des Cylinders von den Kristallen abfließen und durch kurzes Öffnen des Glasstöpsels schnell auslaufen, wobei sie sofort und unter starkem Rauchen verdampft; die Kristalle werden so ganz trocken erhalten. — Scheinbar rhombische Oktaeder oder Prismen. — Ll. in W. unter Zischen, indem sie zu H_3BO_3, HNO_3 und Cl zersetzt werden. —

Die Kristalle werden an der Luft weiß, indem sie sich in B_2O_3 verwandeln. — F. 23° bis 24°. Sie schmelzen zu einer dicken, zähen, gelbrot gefärbten unteren und einer geringeren, leichteren, goldgelb gefärbten oberen Fl. Bei langsamer Abkühlung vereinigen sich diese Schichten wieder bei 20° zu den ursprünglichen Kristallen; bei schneller Abkühlung erstarrt nur die untere Fl., während die obere fl. bleibt und erst nach längerer Zeit wieder vollständig verschwindet. Die Trennung der Verb. in zwei Schichten beim F. rührt offenbar von einer teilweisen Zers. in BCl_3 und NOCl her. Die obere Schicht, welche ihre gelbe Farbe etwas darin gelöster Verb. verdankt, besteht offenbar aus BCl_3, während die untere von geschmolzener Verb., welcher das NOCl beigemengt ist, gebildet wird. (Ber. Bor 6.01 %, Cl 77.60 %; gef. 6.7 %, 77.5 %.) A. GEUTHER (*J. prakt. Chem.* [2] 8, 357; *Jenaische Z.* 7, 375; *J. B.* **1873**, 236).

F. B_2S_3,BCl_3. — Wie die entsprechende Bromverbindung (s. S. 465). — Schöne Kristalle. — Der Gehalt an BCl_3 bleibt wegen der leichteren Flüchtigkeit desselben meist um einige % hinter dem durch die Formel geforderten zurück. A. STOCK u. M. BLIX (*Ber.* **34**, 3040; *C.-B.* **1901** II, 1035).

G. B_2S_3 *mit* SCl_4. — Wird von H. MOISSAN (vgl. S. 459) erwähnt, aber nicht näher beschrieben.

BOR UND BROM.

A. BBr_3. *Bortribromid.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Erhitzen von Bor im Bromdampfe. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, (1858) 89; *Ann.* **105**, (1858) 73; *J. prakt. Chem.* **72**, (1857) 284; *Compt. rend.* **45**, (1857) 888; *Instit.* **1857**, 389; *C.-B.* **1857**, 945; *J. B.* **1857**, 94). — Man trocknet das Bor vorher im Wasserstoffstrome, füllt das Rohr mit trockener Luft an und erhitzt schließlich nach Einleiten von Br auf dunkle Rotglut. H. GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, 678; *Ann. Chim. Phys.* [7] **18**, 352; *C.-B.* **1899** II, 1093). — Man läßt auf reines, amorphes Bor trockenes Br einwirken; so wird fast theoretische Ausbeute erhalten und man kann kg von BBr_3 darstellen. TARIBLE (*Compt. rend.* **116**, 1521; *Ber.* **26**, Ref. 673; *C.-B.* **1893** II, 352). — Die abgewogene Menge Bor wird mit ein wenig ganz feinem Magnesiumpulver (auf 100 g Bor etwa 1 g Mg) sehr gut vermischt, in eine dickwandige, schwer schmelzbare Kaliglasröhre von 2 cm innerem Durchmesser gegeben und darin durch langsames Schütteln verteilt. Die Röhre, welche beträchtlich länger als der Verbrennungsofen sein muß, ist an einem Ende in einer Länge von etwa 10 cm senkrecht nach oben gebogen; hier hinein wird ein Tropftrichter luftdicht eingesetzt. Das andere Ende der Röhre ist in einer Länge von 20 cm dünner ausgezogen, schräg nach unten gebogen und führt in ein Kondensationsgefäß, welches aber vorläufig nicht eingeschaltet wird. Man leitet durch die Röhre H und erhitzt vorläufig bis zur schwachen Rotglut; die Feuchtigkeit entweicht zum Teil in Dampfform, zum Teil schlägt sie sich in der kalten Röhrenverlängerung nieder, aus der sie mit einer kleinen Flamme leicht entfernt werden kann. Ist die Röhre vollkommen trocken, so befestigt man an dem dünn ausgezogenen Ende als Vorlage einen größeren Fraktionierkolben, welcher mit Eis und NaCl gekühlt wird. Zur größeren Sicherheit kann man noch die Ableitungsröhre desselben mit einem Rückflußkühler verbinden. Man steigert die Temp. aufs höchste und läßt die entsprechenden Menge von wasserfreiem Br (20 bis 25 % mehr als ber.) aus dem Trichter sehr langsam zutropfen. In der Vorlage verdichtet sich langsam eine durch Br braungefärbte Fl. Es ist wichtig, die Temp. so hoch wie möglich zu halten, das Br zwar ununterbrochen, aber nur sehr langsam in die Röhre tropfen zu lassen, anderenfalls geht es größtenteils unbenutzt hindurch. Nach beendeter Rk. schüttelt man das Dest. mit kleinen Anteilen Hg und kühlt die sich erwärmende Fl. in Eiswasser ab. Sobald die Fl. hell orangegelb geworden ist, wird sie im Wasserbade abdestilliert; falls sie hiernach noch gelblich erscheint, wird sie mit einem Tropfen Hg geschüttelt und endgültig destilliert. — Ausbeute 60 bis 70 % der Theorie. A. VON BARTAL (*Ann.* **345**, 339; *C.-B.* **1906** I, 1780). — Über Einw. von Br auf Bor vgl. a. MÜLLER-ERZBACH (*Ann.* **221**, 125; *J. B.* **1883**, 27); MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 617; *C.-B.* **1892** I, 689; *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 296; *C. B.* **1895** II, 857). — 2. Bildet sich nicht oder höchstens in untergeordneter Menge bei der Einw. von PCl_3Br_2 auf B_2O_3. G. GUSTAVSON (*Z.

Chem. [2] **6**, 521; *C.-B.* **1870**, 822; *J.-B.* **1870**, 286). — 3. Bildet sich schwierig und in kleiner Menge beim Erhitzen von PBr_5 mit B_2O_3 im geschlossenen Rohre auf 140°. G. GUSTAVSON (*Ber.* **3**, (1870) 426). — 4. Durch Überleiten von Bromdampf über ein glühendes Gemenge von B_2O_3 und Kohle wird ein farbloses, sauer reagierendes Gas erhalten, welches sich mit W. unter Ausscheidung von H_3BO_3 zersetzt. POGGIALE (*Compt. rend.* **22**, (1846) 127). — 5. Beim Erhitzen von amorphem Bor mit $C_2H_4Br_2$ oder Tribromhydrin im geschlossenen Rohre auf 250°. C. CHABRIÉ (*Bull. soc. chim.* [3] 7, 18; *C.-B.* **1892** I, 375). — 6. Beim Erhitzen von B_2S_3 mit Brom. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, 203; *Ber.* **25**, Ref. 717; *C.-B.* **1892** II, 444).

b) *Reinigung.* — Man entfernt freies Br durch anhaltendes Digerieren und wiederholtes Destillieren über Hg. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Das entstandene BBr_3 wird mit einem Kühler kondensiert und in trockenen, vor Feuchtigkeit geschützten Flaschen aufgefangen; das Rohprodukt wird aus einem gläsernen Apparat fraktioniert destilliert und das konstant bei 90.5° sd. BBr_3 in Kölbchen aufgefangen, welche sich in einer Atm. von CO_2 befinden und schießlich zugeschmolzen werden. H. GAUTIER. — Man reinigt das immer etwas Br enthaltende Prod. entweder durch Hinzufügen einer neuen Menge von Bor oder durch fraktionierte Dest. Durch Dest. über Hg werden die letzten Spuren von Br sicher entfernt. TARIBLE.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose, stark rauchende, WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, schwere Flüssigkeit. A. VON BARTAL. — D. 2.69. WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. $D._4^0$ 2.94985. A. GHIRA (*Z. physik. Chem.* **12**, 768; *C.-B.* **1894** I, 455). — Mol.-Vol. bei 0°: 94.72. A. GHIRA. Kp.: 90.5°, WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE; H. GAUTIER, 90.6°. A. VON BARTAL. — DD.: 8.78 (ber. 8.772). WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Bildungswärme*: $B + Br_3$ (Gas) $= BBr_3$ (fl.) . . . +73100 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **15**, (1878) 185; [5] **16**, (1879) 442; *J. B.* **1878**, 110).

d) *Chemisches Verhalten.* — Zersetzt sich mit W. mit explosionsartiger Heftigkeit. H. GAUTIER. — Über Einw. von H_2S vgl. S. 447 (B_2S_3,H_2S), von SO_3 vgl. S. 447 (B_2O_3,SO_3). — Einw. von HJ vgl. S. 467 unter C). — Trockenes NH_3 verbindet sich mit BBr_3 direkt unter starker Wärmeentwicklung, so daß man die Rk. mäßigen muß, um nicht zum Teil BN zu erhalten. Löst man BBr_3 in CCl_4 und leitet man bei 0° NH_3 ein, so scheidet sich ein fester weißer Körper $BBr_3,4NH_3$ ab. Vgl. S. 465. A. BESSON (*Compt. rend.* **114**, 542; *Ber.* **25**, Ref. 460; *C.-B.* **1892** I, 617). — Über Verlauf der Rk. bei niedriger Temp. vgl. S. 441 (bei Boramid). — Gibt mit PH_3 die Verb. BBr_3,PH_3, mit den Chloriden des Phosphors $2BBr_3,PCl_3$ bzw. $2BBr_3,PCl_5$, mit $POCl_3$ die Verb. $BBr_3,POCl_3$, mit den Bromiden des Phosphors BBr_3,PBr_3 bzw. BBr_3,PBr_5, mit P_2J_4 oder PJ_3 die Verb. $2BBr_3,P_2J_4$; vgl. S. 469 bis 471. — AsH_3 verbindet sich mit BBr_3 zu der Verb. BBr_3,AsH_3. A. STOCK (*Ber.* **34**, 949; *C.-B.* **1901** I, 1082). — Bei der Einw. von $AsCl_3$ findet Umsetzung nach: $AsCl_3 + BBr_3 = AsBr_3 + BCl_3$ statt; $AsBr_3$ wird von BBr_3 lediglich gelöst, ebenso AsJ_3 und AsJ_5. — Mit $SbCl_3$ und BBr_3 findet eine gleiche Umsetzung wie mit $AsCl_3$ statt; $SbBr_3$ und SbJ_3 werden von BBr_3 gelöst. TARIBLE (*Compt. rend.* **132**, 204; *C.-B.* **1901** I, 498). — BBr_3 setzt sich beim Erhitzen mit CCl_4 im geschlossenen Rohre auf 150° bis 200° zu 10.12 bis 10.20 % um. G. GUSTAVSON (*Ann. Chim. Phys.* [5] **2**, 200; *J. B.* **1874**, 47). — Reagiert heftig mit $C_6H_5.NH_2$, selbst wenn dieses mit $CHCl_3$ verd. ist; bei vorsichtigem Zusatz von BBr_3 zu trockenem Chinolin tritt heftige Rk. ein, und es entsteht unter Entw. von HCl eine rötlichweiß gefärbte, syrupöse Masse, welche beim Stehen fest wird und sich an der Luft rot färbt. BBr_3 reagiert auch mit C_5H_5N, $C_2H_5.NH_2$, $(CH_3)_2NH$ und $(CH_3)_3N$, anscheinend

aber nicht mit Harnstoff, Oxamid und Thiocarbamid. RIDEAL (*Ber.* **22**, 992; *C.-B.* **1889** II, 130). — Bildet beim Erhitzen mit der Hälfte seines Gew. $COCl_2$ im Rohre auf 150° COClBr und $COBr_2$. A. BESSON (*Compt. rend.* **120**, 190; *C.-B.* **1895** I, 469). — Über aromatische Borbromide: A. MICHAELIS (*Ann.* **315**, 19; *C.-B.* **1901** I, 689).

	Berechnet von WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE	WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE	A. VON BARTAL	
B	4.4	4.4		
Br	95.6	95.6	95.48	95.56
BBr_3	100.0	100.0		

B. *Boroxybromid.* — WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE erwähnen die Existenz eines solchen.

C. *Borbromid-Ammoniake* (?). a) $BBr_3,4NH_3$. — Man löst BBr_3 in CCl_4, kühlt auf 0° ab und leitet trockenes und ebenfalls auf 0° abgekühltes NH_3 ein. — Feste weiße Masse. — Zersetzt sich in trockenem Wasserstoff bei 150° in BN und NH_4Br. — Wird durch W. und Alkalien zerlegt. — Addiert bei 10° noch mehr NH_3, gibt dieses aber schon unter der Einw. eines trockenen Luftstromes wieder ab. A. BESSON (*Compt. rend.* **114**, 542; *Ber.* **25**, Ref. 460; *C.-B.* **1892** I, 617).

b) $BBr_3,9NH_3$. — Bei der Einw. von NH_3 auf BBr_3,AsH_3 bei 10°. Bei niederer Temp., z. B. bei —25°, ist die NH_3-Absorption viel stärker, und es bildet sich ein fl. Körper, der aber beim Erwärmen den Überschuß an NH_3 wieder abgibt. — Feste, weiße an der Luft NH_3 abdunstende Substanz. A. STOCK (*Ber.* **34**, 955; *C.-B.* **1901** I, 1083).

a)

		A. BESSON	
B	3.46		
Br	75.23	74.35	74.60
NH_3	21.31	21.61	21.42
$BBr_3,4NH_3$	100.00		

b)

	Berechnet	A. STOCK Gefunden
NH_3	23.36	23.61
Br	73.28	73.15

D. B_2S_3,BBr_3. — Man löst B_2S_3,H_2S in überschüssigem BBr_3 auf und dampft die Lsg. im Vakuum zur Trockene ein. — Farblose Kristalle; F. oberhalb 100°. — Zerfällt beim stärkeren Erhitzen in seine Komponenten. Beim Kochen mit CS_2 entweicht BBr_3. A. STOCK u. M. BLIX (*Ber.* **34**, 3039; *C.-B.* **1901** II, 1035).

		A. STOCK u. M. BLIX	
B	8.95	9.07	9.19
S	26.03	26.47	26.51
Br	65.02	65.00	64.83
B_2S_3,BBr_3	100.00	100.54	100.53

BOR UND JOD.

A. *Bortrijodid.* BJ_3. a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Erhitzen von BCl_3 mit HJ auf höhere Tempp., indem man sie durch rotglühende Röhren leitet. — 2. Beim Erhitzen von J mit dem nach WÖHLER u. SAINTE-CLAIRE DEVILLE dargestellten Bor. — 3. Joddampf liefert beim Überleiten über ein glühendes Gemenge von Kohle und B_2O_3 ein wenig gelbes Sublimat. INGLIS (*Phil. Mag.* [3] **7**, (1835) 441); **8**, (1836) 12 u. 191; *J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 394). — 4. Beim Erhitzen von amorphem Bor mit HJ. Das Bor wird vorher im H bei 200° getrocknet und dann in einer Kaliglasröhre im sorgfältig getrockneten Strome von HJ bis zum Erweichen des Glases geglüht. In der Vorlage sammeln sich mehr oder minder große, durch überschüssiges J purpurrot gefärbte Blättchen an, die man zur Entfernung des J in CS_2 löst und mit Hg durchschüttelt; der CS_2 wird dann abgedampft. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **112**, 717; *Ber.* **24**, Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 860). Bei dieser Rk. wird nur ein Teil des Bors angegriffen. A. BESSON (*Compt. rend.* **114**, 542; *Ber.* **25**, Ref. 460; *C.-B.* **1892** I, 617). S. dagegen H. MOISSAN (*Compt. rend.* **114**, 622; *Ber.* **25**, Ref. 460; *C.-B.* **1892** I, 690). — 5. Neben BBr_2J und $BBrJ_2$ und freiem J beim wiederholten Durchleiten von

HJ und BBr_3 durch ein auf 300° bis 400° erhitztes Rohr. Das Rohprodukt wird durch Schütteln mit Hg vom freien J befreit und dann durch fraktionierte Dest. in seine Bestandteile zerlegt. Die Ausbeuten sind sehr schlecht. A. Besson (*Compt. rend.* **112**, 1001; *Ber.* **24**, Ref. 552; *C.-B.* **1891** I, 1050). Auch dann verläuft die Rk. nur partiell, wenn man in zugeschmolzenen Röhren arbeitet. Zu diesem Zwecke wurde HJ in BBr_3 gelöst, das auf −23° abgekühlt war; sobald das Vol. infolge der Lsg. des Gases sich ungefähr um ein Drittel vermehrt hatte, wurden die sehr widerstandsfähigen Röhren zugeschmolzen und auf 350° erhitzt. A. Besson (*Compt. rend.* **114**, 542; *Ber.* **25**, Ref. 460; *C.-B.* **1892** I, 617).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Farblose Kristalle. Verändert sich am Lichte leicht; außerordentlich hygroskopisch und leicht zersetzlich. H. Moissan (*Compt. rend.* **112**, 717; *Ber.* **24**, Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 860). — Färbt sich schnell an der Luft und entwickelt freies J. Die Zers. wird durch Licht begünstigt. Wahrscheinlich zersetzt erst die Feuchtigkeit der Luft in B_2O_3 und HJ, welcher letzterer dann durch Licht und O in J und W. verwandelt wird. A. Besson. — $D.^{50}$ annähernd 3.3. — Schmilzt bei 43°, kristallisiert beim Erkalten leicht wieder und sd. bei 210° unzersetzt. — Auf Rotglut erhitzt ist der Dampf brennbar und bildet eine durch J stark gefärbte Flamme. — Wird durch einen Strom von 50 Volt nicht verändert. — Sll. in allen organischen Lösungsmitteln, CS_2, CCl_4 und C_6H_6, sowie in PCl_3 und $AsCl_3$. H. Moissan.

c) *Chemisches Verhalten.* — H ist bei Rotglut ohne Einw. — Verbrennt im O mit glänzender Flamme zu J und B_2O_3. — Geschmolzener S greift lebhaft an; es bildet sich J, und wenn man den Rückstand dann mit W. aufnimmt, so scheidet sich unter Entw. von H_2S Schwefel ab. H. Moissan (*Compt. rend.* **112**, 717; *Ber.* **24**, Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 860). — Erhitzt man BJ_3 mit S auf 400°, so entsteht B_2S_3, H. Moissan (*Compt. rend.* **115**, 203; *Ber.* **25**, Ref. 717; *C.-B.* **1892** II, 444); läßt man aber beide Substanzen bei gewöhnlicher Temp. in CS_2 miteinander reagieren, so erhält man B_2S_5. H. Moissan (*Compt. rend.* **115**, 271; *Ber.* **25**, Ref. 717; *C.-B.* **1892** II, 445). — P reagiert schon in der Kälte unter lebhaftem Erglühen. H. Moissan (*Compt. rend.* **112**, 717; *Ber.* **24**, Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 860). — Beim Erwärmen wirkt BJ_3 auf gewöhnlichen und auf roten P unter Feuererscheinung ein; läßt man aber gewöhnlichen P und BJ_3, beide in trockenem CS_2 gelöst, im geschlossenen Gefäße stehen, so scheidet sich BPJ_2 ab. H. Moissan (*Compt. rend.* **113**, (1891) 624; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 1; *C.-B.* **1892** I, 146). — Si wird bei dunkler Rotglut nicht angegriffen. — Man kann das Jodid über Na destillieren; erst bei Rotglut tritt Erglühen ein. — Mg wirkt bei 500° unter Feuererscheinung ein. — Al und Ag reagieren nicht. H. Moissan (*Compt. rend.* **112**, 717; *Ber.* **24**, Ref. 387; *C.-B.* **1891** I, 860). — Wird durch W. sofort nach: $BJ_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HJ$ zersetzt, ohne daß J abgeschieden würde. H. Moissan. — NH_3 verbindet sich mit dem Jodide zu $BJ_3,5NH_3$. A. Besson (*Compt. rend.* **114**, 542; *Ber.* **25**, Ref. 460; *C.-B.* **1892** I, 617). — $POCl_3$ reagiert mit BJ_3 kräftig. — AgFl bewirkt schon in der Kälte Erglühen, wobei AgJ und eine heftige Entw. von BFl_3 entsteht. — Die meisten Äther, Kohlenwasserstoffe und Ammoniakbasen reagieren kräftig mit BJ_3. Absol. A. wirkt nach: $6C_2H_5.OH + 2BJ_3 = 2H_3BO_3 + 6C_2H_5J$; Ae. reagiert nach: $3C_4H_{10}O + BJ_3 = 3C_2H_5J + B(OC_2H_5)_3$. H. Moissan.

	Berechnet von H. Moissan	H. Moissan			A. Besson
B	2.8	3.1		3.0	2.53
J	97.2	96.7	97.3	96.7	98.20
BJ_3	100.0	99.8		99.7	

B. *Bortrijodid-Ammoniak.* $BJ_3,5NH_3$. — Wird analog $BBr_3,4NH_3$ (s. S. 465) gewonnen. — Weiße, amorphe Masse; wird am Lichte unter Abscheidung von wenig J gelb. — Zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoff. — Wird durch W. zerlegt. — Absorbiert noch lebhaft trockenes NH_3, und wird, bei 0° gesättigt, flüssig. — Die Zus. entspricht dann etwa $BJ_3,15NH_3$, doch ist dieses Prod. nicht beständig; es verliert schon bei 0° im trockenen Luftstrome wieder das absorbierte NH_3. A. BESSON (*Compt. rend.* **114**, 542; *Ber.* **25**, Ref. 460; *C.-B.* **1892** I, 617).

		A. BESSON	
B	2.30		
J	79.88	80.32	79.35
NH_3	17.82	17.37	17.55
$BJ_3,5NH_3$	100.00		

C. *Borbromidjodide.* a) BBr_2J. — Neben BJ_3, $BBrJ_2$ und freiem J beim wiederholten Durchleiten von HJ und BBr_3 durch eine auf 300° bis 400° erhitzte Röhre. Das Rohprodukt wird durch Schütteln mit Hg vom J befreit und durch fraktionierte Dest. in seine Bestandteile zerlegt. Die Ausbeuten sind sehr schlecht. — Farblose Fl. vom Kp. etwa 125°; färbt sich am Licht und an der Luft sehr schnell unter Abscheidung von J. — Wird durch W. mit Heftigkeit zersetzt. A. BESSON (*Compt. rend.* **112**, 1002; *Ber.* **24**, Ref. 552; *C.-B.* **1891** I, 1050).

b) $BBrJ_2$. — Darst. s. bei a). — Farblose, bei etwa 180° destillierende Fl. — Von gleichen Eigenschaften wie a). A. BESSON.

a)		A. BESSON	
B	3.72	4.26	
Br + J	96.30		98.71
BBr_2J	100.02		

b)		A. BESSON	
B	3.01		3.12
Br + J	96.80	97.66	
$BBrJ_2$	99.81		

BOR UND PHOSPHOR.

Übersicht: A. *Borphosphid.* a) BP, S. 467. — b) B_5P_3, S. 468. — B. *Borphosphorsäure,* S. 468. — C. $2BFl_3,PH_3$, S. 469. — D. BCl_3,PH_3, S. 469. — E. $BCl_3,POCl_3$, S. 469. — F. *Borphoshorbromide,* S. 469. — G. BBr_3,PH_3, S. 469. — H. *BBr_3 und Borphosphorchloride,* S. 469. — J. *Borphosphorjodide,* S. 470. — K. $2BBr_3,P_2J_4$, S. 471.

A. *Borphosphid.* a) BP. — In der durch Zers. von Borax durch P beim F. des ersteren erhaltenen Masse nimmt DRAGENDORFF (*C.-B.* **1861**, 865; *J. B.* **1861**, 110) eine Verb. von P und B an. — Borphosphid entsteht vielleicht beim Erhitzen von BPO_4 mit Na (s. S. 468). A. VOGEL (*N. Repert. Pharm.* **18**, 611; *J. B.* **1870**, 287). — P wirkt auf amorphes Bor bei 750° noch nicht ein. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 296; *C.-B.* **1895** II, 857). — 1. Beim Erhitzen von BBr_3,PH_3 über 300°; vgl. S. 469. — 2. Beim Erhitzen von PBJ_2 oder PBJ in H auf 450° bis 500°. Der Rückstand wird gepulvert und zur Entfernung der letzten Spuren von J noch einmal in der gleichen Weise im absolut trockenen und reinen H reduziert. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **113**, (1891) 624, 726 u. 787; *Ber.* **25**, (1892) Ref. 1 u. 2; *C.-B.* **1892** I, 146 u. 148). — Fester, braun gefärbter Körper, A. BESSON; lockeres Pulver. H. MOISSAN. — D. ungefähr 1. A. BESSON. — Unl. in W.; l. in konz. und kochenden Alkalilaugen unter Entw. von PH_3. A. BESSON. — Entzündet sich an der Luft bei 200°, H. MOISSAN. Wird beim Erhitzen in H ungefähr bei Rotglut unter Dest. von P zersetzt; der Rückstand enthält selbst nach stundenlangem Erhitzen noch P und Bor. A. BESSON. Beim Erhitzen im H auf 1000° wird B_5P_3 gebildet. H. MOISSAN. — Beim Erhitzen in N auf Rotglut wird P in Freiheit gesetzt und gleich-

zeitig N aufgenommen, denn das Reaktionsprodukt entwickelt beim Erhitzen mit Natronkalk neben PH_3 auch NH_3. A. BESSON. — Verbrennt schon bei gewöhnlicher Temp. in Chlor, A. BESSON, mit glänzender Feuererscheinung, H. MOISSAN, und wird von Brom- und Joddampf heftig angegriffen. A. BESSON. — Entzündet sich beim Erhitzen mit K, Na oder Magnesium. H. MOISSAN. — Konz. HNO_3 wirkt heftig, verd. HNO_3 ebenfalls zersetzend. A. BESSON. Wirft man die Substanz auf konz. HNO_3, so verbrennt sie. H. MOISSAN. — Entzündet sich beim Erhitzen mit NH_3, H. MOISSAN, und entwickelt PH_3 beim schwachen Erhitzen mit Natronkalk. A. BESSON.

b) B_5P_3. — Beim Erhitzen von BP in H auf 1000°. — Braungefärbte, rissige Masse; viel beständiger als BP. — Verbrennt nur schwierig in O, in Cl erst bei dunkler Rotglut. — Verbrennt nicht beim Werfen auf HNO_3. H. MOISSAN.

a)		H. MOISSAN		b)		H. MOISSAN	
B	26.2	25.8	25.6	B	37.2	36.9	37.0
P	73.8	73.5	74.1	P	62.8	62.4	62.6
BP	100.0	99.3	99.7	B_5P_3	100.0	99.3	99.6

B. BPO_4. *Borphosphorsäure, Borphosphat.* — 1. Man kocht in einer Platinschale H_3BO_3 mit konz. H_3PO_4, dampft die zuerst milchig werdende Lsg. zur Trockene ein und entfernt die überschüssige H_3PO_4 durch Ausziehen mit h. Wasser. A. VOGEL. — Wenn man Lsgg. von H_3BO_3 mit H_3PO_4 eindampft und den Rückstand glüht, so erhält man eine Masse, die zerrieben und mit w. W. behandelt ein weißes Pulver zurückläßt. Dasselbe ist, falls es nicht stark geglüht wurde, sehr schwer auf das Filter zu bringen bzw. auszuwaschen. GEORG MEYER (*Ber.* **22**, (1889) 2919; *C.-B.* **1890** I, 85). — 2. Beim Erhitzen von B_2O_3 mit $POCl_3$ oder von BCl_3 mit P_2O_5 im geschlossenen Rohre nach: $B_2O_3 + 2POCl_3 = BPO_4 + BPOCl_6$, bzw. $P_2O_5 + 2BCl_3 = BPO_4 + BPOCl_6$. GUSTAVSON (*Z. Chem.* [2] **7**, 417; *J. B.* **1871**, 250). — Weiße, erdige Masse; unschmelzbar vor dem Lötrohre und im Platintiegel vor dem Gebläse; bedeckt sich nur bei großem Überschusse von P_2O_5 mit einem emailleartigen Überzug desselben. — Wird von sd. W. und konz. Säuren nicht zersetzt; l. in sd. Alkalilauge. — Beim Erhitzen der gepulverten Verb. mit Na entsteht Natriumphosphid und eine schwarze, schlackige Masse, wahrscheinlich Borphosphid. A. VOGEL. — Die Substanz ist geschmacklos, unschmelzbar und in der Flamme (unter Zers.?) flüchtig. — Die Verb., in welcher B_2O_3 die Rolle einer Base spielt, ist chemisch sehr indifferent. Zwar röten die Präparate feuchtes Lackmuspapier, jedoch kann man mit W. kochen, ohne daß sich die Substanz zusehends löst; selbst kochende Alkalien greifen nur langsam an. Schmelzendes Alkali oder Karbonate rufen augenblicklich Zers. hervor; auch beim anhaltenden Glühen mit NaCl entsteht eine in W. l. Schmelze. GEORG MEYER. — Ist gegen W., verdünnte Säuren und sd. NaOH sehr beständig, wird aber von schmelzenden NaOH nach: $BPO_4 + 3NaOH = NaBO_2 + Na_2HPO_4 + H_2O$ zerlegt. J. PRESCHER (*Arch. Pharm.* **242**, 194; *C.-B.* **1904** I, 1372). Das nach 2) in den Röhren zurückbleibende PBO_4 bildet zunächst wohl nur ein Gemenge oder eine sehr lockere Verb. $2PBO_4 = P_2O_5 + B_2O_3$, da aus seiner wss. Lsg. zuerst H_3BO_3 auskristallisiert. Glüht man es aber, so wird es unl. in W., l. aber in Alkalien unter B. von Boraten und Phosphaten. GUSTAVSON. — Eignet sich zur Bestimmung der H_3BO_3. PRESCHER.

		MEYER	
B_2O_3	33.02		33.38
P_2O_5	66.98	67.18	66.60
$2BPO_4$	100.00		99.98

C. $2BFl_3,PH_3$. — PH_3 und BFl_3, welche bei gewöhnlicher Temp. ohne Einw. aufeinander sind, verbinden sich bei —30°; doch wendet man zur Darst. des Prod. besser eine Temp. von —50° an. — Fester, weißer Körper, welcher sich beim Steigen der Temp. unter Zers. gelb färbt. Das hierbei entweichende Gas besteht aus 2 Vol. BFl_3 auf 1 Vol. PH_3, welcher überschüssigen H enthält, weil ein Teil des PH_3 sich gleichzeitig in P_4H_2 und H zersetzt. Hieraus folgt die Formel $2BFl_3,PH_3$. A. Besson (*Compt. rend.* **110**, 80; *Ber.* **23**, Ref. 142; *C.-B.* **1890** I, 417).

D. BCl_3,PH_3. — BCl_3 verbindet sich unterhalb +20° direkt mit PH_3 unter Wärmeentwickelung zu einem festen Prod. — Weiße, an der Luft und beim Erwärmen sehr leicht zersetzliche Masse. — Wird durch W. augenblicklich unter Entw. von PH_3 zersetzt. — Trockenes NH_3 treibt bei +8° den PH_3 aus und bildet $2BCl_3,9NH_3$. (Vgl. S. 462.) (Ber. 22.44%, PH_3; gef. im Mittel 21.64%.) A. Besson (*Compt. rend.* **110**, 516; *Ber.* **23**, Ref. 274; *C.-B.* **1890** I, 790).

E. *Borchlorid-Phosphoroxychlorid.* $BCl_3,POCl_3$ bzw. $BPOCl_6$. — 1. Bei der Vereinigung von BCl_3 und $POCl_3$ unter Zischen. — 2. Beim Erhitzen von B_2O_3 mit $POCl_3$ oder von P_2O_5 mit BCl_3 im geschlossenen Rohre nach: $B_2O_3 + 2POCl_3 = BPO_4 + BPOCl_3$, bzw. $P_2O_5 + 2BCl_3 = BPO_4 + BPOCl_3$. — Wird an feuchter Luft durch W. sofort zersetzt; schmilzt im geschlossenen Rohre bei 73°; zerlegt sich bei anhaltendem Sublimieren in seine Komponenten und entwickelt, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temp. BCl_3. Gustavson (*Z. Chem.* [2] **7**, 417; *J. B.* **1871**, 250). — Konnte von G. Oddo u. M. Tealdi (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 431; *C.-B.* **1904** I, 918) nicht erhalten werden.

F. *Borphosphorbromide.* a) BBr_3,PBr_3. — Entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung beim Vermischen von PBr_3 mit BBr_3. — Farblose Kristalle. F. 61°. — L. in CS_2 und $CHCl_3$. — Sublimiert in H ohne Zers. — Wird durch W., Cl oder NH_3 zerlegt. Tarible (*Compt. rend.* **116**, 1521; *Ber.* **26**, Ref. 673; *C.-B.* **1893** II, 352; *Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 240).

b) BBr_3,PBr_5. — Bildet sich unter Wärmeentwicklung beim Vermischen der Lsgg. von BBr_3 und PBr_5 in CS_2. — Gut kristallisierender Nd. Die Kristalle sehen anfangs weiß aus, färben sich aber bald gelb. Beginnt sich gegen 105° ohne vorhergehende Schmelzung zu verflüchtigen. — Wird durch W., Cl oder NH_3 zersetzt. Tarible.

	a)	Tarible				b)	Tarible		
B	2.87				B	1.62			
P	5.94	5.99	5.80	5.85	P	4.54	4.33	4.62	4.58
Br	91.19	98.98	91.31	91.23	Br	93.84	93.85	93.75	93.1
BBr_3,PBr_3	100.00				BBr_3,PBr_5				

G. BBr_3,PH_3. — BBr_3 absorbiert bei gewöhnlicher Temp. PH_3 unter B. einer weißen, amorphen, sehr leichten Substanz, welche beim Erhitzen im geschlossenen Gefäße oder in H oder CO_2 in kleinen, durchscheinenden Kristallen sublimiert. — Sehr leicht zersetzlich; raucht an der Luft und entflammt augenblicklich. — Leicht durch W. zersetzlich unter Entw. von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff. — Beginnt sich beim Erhitzen bei ungefähr 300° zu zersetzen, wird dabei zuerst gelb, dann braun unter Entw. von HBr und schließlich braunschwarz. Die Zers. verläuft nach: $BBr_3,PH_3 = PB + 3HBr$. (Ber. 11.93% PH_3; gef. im Mittel 11.71%.) A. Besson (*Compt. rend.* **113**, 78; *Ber.* **24**, Ref. 696; *C.-B.* **1891** II, 415).

H. *Borbromid mit Phosphorchloriden.* a) $2BBr_3,PCl_3$. — Bildet sich bei der Einw. von PCl_3 auf BBr_3 unter starker Wärmeentwicklung. Man

gießt die Fl. von den Kristallen ab und trocknet diese im Strome von CO_2. — Farblose Kristalle. F. 58°. Sublimiert oberhalb 40° und zersetzt sich, bevor es siedet. — L. in CS_2 und $CHCl_3$; unl. in Petroläther und Vaselinöl. — Kristallisiert unverändert aus BBr_3 und PCl_3. — Zersetzt sich beim Erhitzen in O auf Rotglut. — Absorbiert NH_3 unter starker Wärmeentwicklung unter B. eines weißen kristallinischen Produktes. — Reagiert mit organischen Verbb. sehr heftig. Tarible (*Compt. rend.* **132**, 83; *C.-B.* **1901** I, 361).

b) $2BBr_3,PCl_5$. — Beim Erhitzen von PCl_5 und BBr_3 im geschlossenen Rohre auf 150°. — Farblose, an der Luft rauchende Kristalle. F. 151°. Sublimiert bei 100°. — L. in BBr_3 und CS_2; unl. in Petroläther und Vaselinöl. Kristallisiert unverändert aus BBr_3. — Wird durch W. unter B. von H_3BO_3, HCl, HBr und H_3PO_4 zersetzt. — NH_3 wird unter starker Wärmeentwicklung und B. eines amorphen weißen Pulvers absorbiert. — Reagiert mit organischen Verbb. sehr heftig. Tarible.

	a)	Tarible			
B	3.44				
P	4.84	4.96	4.89	4.68	4.53
Br	75.06	74.27	75.34	75.42	74.85
Cl	16 66	16.05	16.98	17.02	16.10
$2BBr_3,PCl_3$	100.00				

	b)	Tarible			
B	3.09				
P	4.36	4.23	4.48	5.19	4.25
Br	67.56	67.81	67.12	66.99	67.32
Cl	24.98	25.71	25.02	24.72	25.38
$2BBr_3,PCl_5$	99.99				

c) $BBr_3,POCl_3$. — BBr_3 reagiert mit $POCl_3$ unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung eines weißen, kristallinischen Prod. — Sehr leicht zersetzlich; reagiert energisch mit W. — Wird beim Erhitzen vor dem F. zersetzt. G. Oddo u. M. Tealdi (*Gazz. chim. ital.* **33**, (1903) II, 431; *C.-B.* **1904** I, 918).

	Berechnet	G. Oddo u. M. Tealdi
P	7.66	7.33
Br	59.35	58.80
Cl	26.30	27.02

J. *Borphosphorjodide.* a) BPJ_2. — Läßt man BJ_3 und gewöhnlichen P, beide in trockenem CS_2 gelöst, im zugeschmolzenen Gefäße stehen, so scheidet sich aus der rot gewordenen Fl. bald ein dunkelrot gefärbter amorpher Nd. aus, welchen man absaugt, mit CS_2 auswäscht, in einen mit CO_2 gefüllten Kolben bringt und durch Auspumpen desselben trocknet. — Schmilzt im Vakuum zwischen 190° und 200° und beginnt sich zwischen 170° und 200° zu verflüchtigen. Sein Dampf verdichtet sich zu schönen, rotgefärbten, sehr hygroskopischen Kristallen. — Wird durch Erhitzen in H bei 160° in BPJ, bei 450° bis 500° in BP verwandelt. — Zersetzt sich mit W. unter B. von HJ, H_3BO_3 und H_3PO_3; nebenbei entwickelt sich etwas PH_3, und es entsteht ein gelbgefärbtes Produkt. H. Moissan (*Compt. rend.* **113**, (1891) 624; *Ber.* **24**, (1892) Ref. 1; *C.-B.* **1892** I, 146).

b) BPJ. — Beim Erhitzen von a) in H auf 160°. — Rotes Pulver, weniger hygroskopisch als a). — Verflüchtigt sich im Vakuum bei 210° bis 250° ohne zu schmelzen und kondensiert sich dann zu orangegelb gefärbten Kristallen. — Verwandelt sich beim Erhitzen in H auf 450° bis 500° in Borphosphid. H. Moissan.

	a)	H. Moissan	
B	3.7	3.3	3.5
P	10.5	10.4	10.8
J	85.8	85.7	85.4
BPJ_2	100.0	99.4	99.7

	b)	H. Moissan	
B	6.5	6.4	6.2
P	18.3	18.4	18.6
J	75.2	74.9	75.5
BPJ	100.0	99.7	100.3

K. $2BBr_3,P_2J_4$. — 1. Bei der Einw. von P_2J_4 auf BBr_3 in der Lsg. in CS_2. — 2. Beim Erhitzen von PJ_3 mit BBr_3 im Rohre nach: $2PJ_3 + 2BBr_3 = 2BBr_3,P_2J_4 + 2J$. — Goldgelb gefärbte Kristalle. — Gibt bei 130° Joddämpfe ab und schmilzt bei 145°. — L. in BBr_3, CS_2 und $CHCl_3$; unl. in Petroläther und Vaselinöl. — Wird an feuchter Luft und durch W. schnell unter B. von H_3BO_3, HBr, HJ und H_3PO_4 zersetzt. — Absorbiert NH_3 unter B. eines weißen Pulvers. TARIBLE (*Compt. rend.* **132**, 204; *C.-B.* **1901** I, 498).

			TARIBLE	
B	2.05			
P	5.78	5.98	5.17	5.19
Br	44.77	44.00	44.73	44.63
J	47.38	47.79	47.64	47.51
$2BBr_3,P_2J_4$	99.98			

A. Gutbier.

KOHLENSTOFF.

Grundlegende Arbeiten.

Amorpher Kohlenstoff.

SAUSSURE, THÉOD. DE. *Ann. Chim.* **71**, (1809) 254.

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 72; *J. B.* **1856**, 350.

MOISSAN, HENRI. *Compt. rend.* **116**, 218 u. 1429; *Ber.* **26**, Ref. 178 u. 669; *C.-B.* **1893** I, 624; **1893** II, 410. — *Compt. rend.* **119**, (1894) 776, 935 u. 976; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 7 u. 8; *C.-B.* **1895** I, 144, 146 u. 355. — *Compt. rend.* **121**, (1895) 851; *Ber.* **29**, (1896) Ref. 51; *C.-B.* **1896** I, 223. — *Compt. rend.* **123**, 16; *Ber.* **29**, Ref. 617; *C.-B.* **1896** II, 416. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 289; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 466. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 133; *Ber.* **29**, Ref. 1097; *C.-B.* **1896** II, 702. — *Compt. rend.* **135**, (1902) 921; *C.-B.* **1903** I, 126. — *Bull. soc. chim.* [3] **29**, 101; *C.-B.* **1903** I, 558. — *Compt. rend.* **138**, 243; *C.-B.* **1904** I, 709. — *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 1006; *C.-B.* **1904** II, 1369. — *Rev. gén. Chim. pure appl.* [7] **8**, 157; *C.-B.* **1905** II, 98. — *Der elektrische Ofen* (Deutsch von THEODOR ZETTEL), 2. Aufl., 1900.

Graphit.

DAVY, HUMPHRY. *Gilb.* **35**, (1810) 433; *Schw.* **2**, (1811) 42. — *Schw.* **12**, (1814) 200; *Gilb.* **49**, (1815) 1. — *Am. J. sci.* (*Sill.*) **5**, (1822) 361; *Schw.* **39**, (1823) 190.

SILLIMAN. *Am. J. sci.* (*Sill.*) **5**, (1822) 361; *Schw.* **39**, (1823) 190. — *Am. J. sci.* (*Sill.*) **6**, (1823) 341; *Schw.* **39**, (1823) 87. — *Ann. Phil.* **22**, (1823) 311 u. 468. — *Am. J. sci.* (*Sill.*) **10**, (1826) 119.

DUMAS u. STAS. *Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, 1; *Ann.* **38**, 141; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 300.

ERDMANN u. MARCHAND. *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 159.

DESPRETZ. *Compt. rend.* **29**, 48 u. 709; *J. B.* **1849**, 35. — *Compt. rend.* **30**, 367; *Pharm. C.-B.* **1850**, 346; *J. B.* **1850**, 252; *Compt. rend.* **37**, 343 u. 369; *Ann.* **88**, 226; *J. B.* **1853**, 319.

BERTHELOT. *Compt. rend.* **68**, 183, 259, 331, 392 u. 445; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *Instit.* **37**, 57; *Z. Chem.* [2] **5**, 217; *Dingl.* **193**, 154; *Ber.* **2**, 57 u. 77; *J. B.* **1869**, 240. — *Ann. Chim. Phys.* [4] **19**, 399; *J. B.* **1870**, 978. — *Compt. rend.* **73**, 494; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 237; *J. B.* **1871**, 258. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 206; *C.-B.* **1898** II, 171.

BERTHELOT u. PETIT. *Compt. rend.* **108**, 1144; *C.-B.* **1889** II, 177; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 80; *C.-B.* **1889** II, 734. — *Compt. rend.* **110**, 101 u. 106; *C.-B.* **1890** I, 463; *Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, 20 u. 46; *C.-B.* **1890** I, 930.

W. LUZI. *Z. ges. Naturw.* **64**, 224; *C.-B.* **1892** I, 290. — *Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307. — *Ber.* **25**, 214 u. 1378; *C.-B.* **1892** I, 425 u. 879; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, 11; *C.-B.* **1893** I, 490. — *D. R.-P.* 66804 (1891); *C.-B.* **1893** I, 633. — *Ber.* **26**, 890 u. 1412; *C.-B.* **1893** I, 899; **1893** II, 387.

MOISSAN, HENRI. *Compt. rend.* **116**, 218, 292, 608 u. 1429; *Ber.* **26**, Ref. 178, 181, 305 u. 669; *C.-B.* **1893** I, 624, 626 u. 852. — *Compt. rend.* **117**, 423; *Ber.* **26**, Ref. 764; *C.-B.* **1893** II, 909. — *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 948; *C.-B.* **1894** I, 268. — *Bull. soc. chim.* [3] **11**, 837; *C.-B.* **1894** II, 609. — *Compt. rend.* **119**, (1894)

976 u. 1245; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 8 u. 47; *C.-B.* **1895** I, 355 u. 418. — *Compt. rend.* **120**, 17; *Ber.* **28**, Ref. 104; *C.-B.* **1895** I, 419. — *Compt. rend.* **121**, 538 u. 540; *Ber.* **28**, Ref. 899 u. 900; *C.-B.* **1895** II, 1013 u. 1014. — *Compt. rend.* **123**, 16; *Ber.* **29**, Ref. 617; *C.-B.* **1896** II, 416. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 466. — *Compt. rend.* **124**, 653; *C.-B.* **1897** I, 900. — *Compt. rend.* **135**, (1902) 921; *C.-B.* **1903** I, 126. — *Bull. soc. chim.* [3] **29**, 101; *C.-B.* **1903** I, 558. — *Rev. gén. Chim. pure appl.* [7] **8**, 157; *C.-B.* **1905** II, 98. — *Der elektrische Ofen.*

Diamant.

TENNANT. *Scher. J.* **2**, (1799) 287.

MACKENZIE. *Scher. J.* **7**, (1802) 362.

ALLEN u. PEPYS. *Gehl.* [2] **5**, (1805) 664.

GUYTON-MORVEAU. *Ann. Chim.* **84**, (1812) 20 u. 233.

MARSDEN, R. SYDNEY. *Proc. Edinb. Soc.* **1880/81**, 20; *Ber.* **14**, (1881) Ref. 1193; *Wied. Ann. Beibl.* **6**, 732; *J. B.* **1882**, 1363.

MOISSAN, HENRI. *Compt. rend.* **116**, 218, 288, 292, 458 u. 460; *Ber.* **26**, Ref. 178, 181 u. 221; *C.-B.* **1893** I, 624, 625, 626, 849 u. 850. — *Compt. rend.* **117**, 423; *Ber.* **26**, Ref. 764; *C.-B.* **1893** II, 909. — *Compt. rend.* **118**, 320; *Ber.* **27**, Ref. 155; *C.-B.* **1894** I, 652. — *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 993; *C.-B.* **1895** I, 143. — *Compt. rend.* **119**, (1894) 976; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 8; *C.-B.* **1895** I, 355. — *Compt. rend.* **121**, 449; *C.-B.* **1895** II, 944. — *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 466; *Ber.* **29**, Ref. 1100; *C.-B.* **1896** II, 527. — *Compt. rend.* **123**, 206 u. 210; *Ber.* **29**, Ref. 766 u. 767; *C.-B.* **1896** II, 574 u. 623. — *Compt. rend.* **124**, 653; *C.-B.* **1897** I, 900. — *Compt. rend.* **135**, (1902) 921; *C.-B.* **1903** I, 126. — *Bull. soc. chim.* [3] **29**, 101; *C.-B.* **1903** I, 558. — *Compt. rend.* **140**, 185 u. 277; *C.-B.* **1905** I, 656 u. 765. — *Rev. gén. Chim. pure appl.* [7] **8**, 157; *C.-B.* **1905** II, 98. — *Ann. Chim. Phys.* [8] **5**, 174; *C.-B.* **1905** II, 164. — *Der elektrische Ofen.*

A. Geschichte. — LAVOISIER (*Crell. Ann.* **1788** I, 552; II, 55) erkannte, daß C in reinem Zustande im Diamant enthalten ist, dessen Verflüchtigung im Fokus des Brennspiegels schon 1694 und 1695 der Florentiner Akademie durch AVERAMI und TAGLIONI bekannt geworden war. Lange Zeit aber wurde der C noch für ein Oxyd des Diamanten gehalten, bis endlich DALTON (*New. Syst. of chem. Phil.* **2**, 236) namentlich BERTHOLLET gegenüber nachwies, daß amorpher C und Diamant dasselbe Element „in different state of aggregation" darstelle. — SCHEELE zeigte 1779, daß der Graphit ebenfalls eine allotrope Modifikation des C sei. — LUZI entdeckte 1891 den aufblähenden Graphit, für den MOISSAN später künstliche Darstellungsmethoden kennen lehrte. — Ob das Problem der künstlichen Darst. des Diamanten, mit dem sich nach MARSDEN (1880) besonders MOISSAN (1894 bis 1905), ferner MAJORANA (1897), FRIEDLÄNDER (1898), LUDWIG (1901), HOYERMANN (1902), VON HASSLINGER (1902) beschäftigt haben, heute schon als gelöst betrachtet werden darf, erscheint nach den Angaben von COMBES (*Monit. scient.* [4] **17**, 785; *C.-B.* **1903** II, 1410; *Monit. scient.* [4] **19** II, 492; *C.-B.* **1905** II, 508) noch zweifelhaft. — Ausführlichere geschichtliche Angaben s. bei E. VON MEYER (*Gesch. Chem.*, Leipzig, 3. Aufl. **1905**).

B. Vorkommen. — [In den einzelnen Abschnitten nach den hauptsächlichsten Fundorten alphabetisch geordnet.]

I. *Als Graphit.* — Ajaguß (Kirgisensteppe), R. HERMANN (*N. Jahrb. Miner.* **1859**, 815; *J. B.* **1859**, 765). — Alstad (Mähren), CH. MÈNE (*Compt. rend.* **64**, 1091; *Dingl.* **185**, 373; *J. B.* **1867**, 971). — Amiata, F. SESTINI (*Gazz. chim. ital.* **25** I, 216; *Ber.* **28**, Ref. 371; *C.-B.* **1895** I, 1079). — Amity (New-York), W. LUZI (*Ber.* **25**, 216; *C.-B.* **1892** I, 426). — Argenteuil (Canada), W. LUZI. — Bagoutal-Berge (Sibirien), W. HEPWORTH-COLLINS (*Chem. N.* **57**, 36; *J. B.* **1888**, 2679; *N. Jahrb. Miner.* **1890** II, 375; *C.-B.* **1891** II, 877). — Bamle (Norwegen), W. LUZI. — Borrowdal, J. POSTLETHWAITE (*Phil. Mag.* [5] **30**, 280; *C.-B.* **1890** II, 717); H. MOISSAN (*Compt. rend.* **121**, 540; *Ber.* **28**, Ref. 900; *C.-B.* **1895** II, 1014). — Botogolskij-Golez, L. JATSCHEWSKY (*N. Jahrb. Miner.* **1901** II, 74; *C.-B.* **1901** II, 500; *Z. Kryst.* **38**, 197; *C.-B.* **1903** II, 1084). — Brussin (Francheville, Rhône), CH. MÈNE. — Buckingham, W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307). — Burckhardtswalde (Sachsen), W. LUZI. — Calabrien, F. SESTINI. — Camurae (Departement Aude), WICKERSHEIMER (*Ann. Min.* [8] **2**, 38; *J. B.* **1882**, 1520). — Canada, CH. MÈNE; J. W. DAWSON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **50**, 130; *J. B.* **1870**, 1267); W. LUZI. — Ceara (Brasilien), CH. MÈNE. — Ceylon, CH. MÈNE; C. BISCHOF (*Monit. scient.* [3] **3**, 311; *J. B.* **1873**, 1138); J. WALTHER (*Z. d. Geol. Ges.* **41**, 359; *C.-B.* **1890** II, 20); W. LUZI; P. JANNASCH u. J. LOCKE (*Z. anorg. Chem.* **7**, 154; *C.-B.* **1894** II, 625); A. J. MOSES, E. WALLER, B. C. HIMMAN u. W. D. MATTHEW (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 505; *C.-B.* **1895** II, 658); M. DIERSCHE (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **48**, 231; *C.-B.* **1899** I, 1046); A. K. COOMÁRA SWÁMY (*Z. Kryst.* **36**, 87; *C.-B.* **1902** I, 1251); F. KRETSCHMER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **50**, 455; *C.-B.* **1902** II, 910). — Colfax-County (Neu-Mexiko), W. LUZI. — Creuzot, CH. MÈNE. — Cumberland, CH. MÈNE. — Diedelkopf (Tirol), W. LUZI (*Ber.* **25**, 216; *C.-B.* **1892** I, 426). — Dobschau (Gömörer Komitat, Ungarn), K. JOHN (*Verh. geol. Reichsanst.* **1874**, 245; *J. B.* **1874**, 1228). — Duckstown (Kupfergrube; Tennessee), W. L. DUDLEY u. F. W. CLARKE (*Am. Chem. J.* **2**, 331; *J. B.* **1880**, 1402). — Dunkelsteiner Wald, H. TERTSCH (*Miner. Mitt.* [2] **26**, (1907) 505; *C.-B.* **1908** I, 1947). — Zwischen Eggetschlag und Prisnitz im Krumauer Bezirke (Südliches Böhmen), A. PALLAUSCH (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **37**, 95; *C.-B.* **1890** II, 322). — Ennstal, C. VON JOHN (*Z. Kryst.* **24**, 647; *C.-B.* **1895** II, 983). — Ersby (Finnland), NORDENSKIÖLD (*Pogg.* **96**, 110; *J. B.* **1855**, 904). — Fagerita (Schweden), CH. MÈNE. — Fichtelgebirge, W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307). — Givors, Ch. MÈNE. — Golden Bay (New-Zealand), R. W. EMERSON MC IVOR (*Chem. N.* **55**, 125; *J. B.* **1887**, 443). — Greenville (Ontario), W. LUZI (*Ber.* **25**, 216; *C.-B.* **1892** I, 426). — Groß-Zdekau, J. WOLDRICH (*Verh. geol. Reichsanst.* **1871**, 38; *J. B.* **1871**, 1130). — Idar, W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307). — Jozcfowka, F. KREUTZ (*N. Jahrb. Miner.* **1890** II, 392; *C.-B.* **1891** II, 877). — Irkutsk (Sibirien), W. LUZI (*Ber.* **25**, 216; *C.-B.* **1892** I, 426). — Am Jequitinhonhafluß (Minas Geraes), O. A. DERBY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **13**, (1902) 211; *Z. Kryst.* **38**, (1903) 527; *C.-B.* **1904** I, 744). — Karsok (Omenask-Fjord, Grönland), F. NORDSTRÖM (*Z. d. Geol. Ges.* **23**, 739; *J. B.* **1871**, 1130); BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **96**, 1456; *J. B.* **1883**, 1828); W. LUZI. — Kollowitz (Böhmen), O. BILHARZ (*Z. prakt. Geol.* **12**, 324; *C.-B.* **1904** II, 1431). — Krowi (Mähren), SCHÖFFEL (*Jahrb. Geol. Reichsanst.* **16**, 270; *J. B.* **1866**, 912). — Krumau (Böhmen), SCHÖFFEL. — Lappland, O. STUTZER (*C.-B. Miner.* **1907**, 433; *C.-B.* **1907** IIa, 628). — Leims bei Kammern, H. B. v. FOULLON (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **36**, 341; *J. B.* **1886**, 2222). — Levigliani (Apenninen), W. LUZI. — St. Lorenzen (Steiermark), H. B. v. FOULLON. — Madagaskar, Ch. MÈNE. — Mariinskoi (Gouv. Irkutsk), KOKSCHAROW (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **7**, 112; *J. B.* **1863**, 791); F. KRETSCHMER. — Marbach (Niederösterreich), W. LUZI. — Massachusets, W. LUZI. — Mehlhüttel bei Hadrava, J. WOLDRICH. — St. Michael bei Leoben, H. B. v. FOULLON. — Minas Geraes, O. A. DERBY. — Mokrá (Böhmen), A. BELOHOUBEK (*Listy chem.* **5**, 3. Okt. 1880; *C.-B.* **1880**, 793; *J. B.* **1880**, 1401). — Mont-Alibert (Ural), CH. MÈNE. — Müglitz (Mähren), H. B. v. FOULLON. — Mugrau (Böhmen), SCHÖFFEL; CH. MÈNE; E. PŘIWOZNIK, L. SCHNEIDER u. F. LIPP (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **1886**, 1; *J. B.* **1885**, 2036); H. MOISSAN (*Compt. rend.* **121**, 540; *Ber.* **28**, Ref. 900; *C.-B.* **1895** II, 1014). — Omesnak (Grönland), H. MOISSAN. — Passau, CH. MÈNE; C. BISCHOF (*Monit. scient.* **1873**, 311; *J. B.* **1873**, 1138); W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307); F. KRETSCHMER. — Pechlarn, A. SIGMUND (*Miner. Mitt.* **23**, (1904) 406; *C.-B.* **1905** I, 951). — Petrow, SCHÖFFEL. — Pfaffenreuth, W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085; **25**, (1892) 216; *C.-B.* **1892** I, 307 u. 426). — Monte Pisano, F. SESTINI. — Pissie (Hautes-Alpes), CH. MÈNE. — Pizzo Bianco (Monte Rosa), F. SESTINI. — Port Henry (New-York), J. F. KEMP (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, 62; *C.-B.* **1890** II, 263). — Portugal, KNUBLAUCH (*Dingl.* **192**, 493; *Chem. N.* **20**, 59; *J. B.* **1869**, 1033). — Premolle (Pinerolo), F. SESTINI. — Quebeck, W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307). — Raabs (Niederösterreich), SCHÖFFEL. — Rastbach (Niederösterreich), H. B. v. FOULLON. — Rottenmann (Ennsthal, Steiermark), J. STINGL (*Dingl.* **199**, 115; *J. B.* **1871**, 1130); H. WOLF (*Verh. geol. Reichsanst.* **1871**, 49 u. 114; *Dingl.* **199**, 429; *J. B.* **1871**, 1131); A. BAUER (*Verh. geol. Reichsanst.* **1871**, 115; *Dingl.* **200**, 50; *J. B.* **1871**, 1131). —

Sainte-Paule (Rhône), Ch. Mène. — Samezyk (Volhynien), F. Kreutz. — Schüttenhofen (Böhmen), A. Belohoubek. — Schwarzbach (Böhmen), A. Belohoubek; H. Moissan (*Compt. rend.* **121**, 540; *Ber.* **28**, Ref. 900; *C.-B.* **1895** II, 1014). — Schweina (Mähren), Schöffel; F. Kretschmer (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **52**, (1902) 353; *Z. Kryst.* **40**, (1904) 512; *C.-B.* **1905** I, 1510; *N. Jahrb. Miner.* **1905** II, 234; *C.-B.* **1906** Ia, 76). — Sibirien, Schöffel. — Silver-Star-Distrikt (Montana), F. A. Genth (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 365; *J. B.* **1874**, 1228). — Skutterud (Norwegen), W. Luzi (*Ber.* **25**, 216; *C.-B.* **1892** I, 426). — South (Australien), H. Moissan (*Compt. rend.* **121**, 540; *Ber.* **28**, Ref. 900; *C.-B.* **1895** II, 1014). — Storgård (Finnland), Nordenskiöld (*Pogg.* **96**, 110; *J. B.* **1855**, 904); W. Luzi. — Südböhmen, J. L. Barvíř (*Geol. C.-B.* **1**, 584; *C.-B.* **1901** II, 948). — Swarbock (Böhmen), Ch. Mène. — Taka (Himiza, Kreis Fum, Provinz Etschin, Japan), W. Luzi. — Terrenoire, Ch. Mène. — Ticonderoga (New-York), A. Kenngott (*Ber. Wien. Akad.* **13**, 469; *J. B.* **1854**, 806); W. Luzi (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307); H. Moissan. — Tresné (Mähren), F. Kovář (*Z. Kryst.* **39**, 399; *C.-B.* **1904** II, 611). — Vaugnessay (Rhône), Ch. Mène. — Vienne, Ch. Mène. — Wake County (Nord-Carolina), W. Luzi (*Ber.* **25**, 216; *C.-B.* **1892** I, 426). — Wildewiese (oberes Röhrtal, Westfalen), G. vom Rath (*N. Jahrb. Miner.* **1874**, 521; *J. B.* **1874**, 1228). — Wirges (Nähe von Montabaur, Nassau), Casselmann (*Ann.* **115**, 346; *J. B.* **1860**, 742). — Zaptau (Niederösterreich), Ch. Mène. — Vgl. a. noch C. Hebenstreit (*N. Jahrb. Miner.* **1877**, 417; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 102; *J. B.* **1877**, 1357); Sauer (*Z. d. Geol. Ges.* **37**, (1888) 441); C. v. John u. H. B. v. Foullon (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **38**, (1888) 617; *C.-B.* **1889** I, 699); W. Luzi (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, 11; *C.-B.* **1893** I, 490); C. v. John (*Verh. geol. Reichsanst.* **42**, (1892) 11; *Z. Kryst.* **24**, (1895) 647; *C.-B.* **1895** II, 983).

In Meteoriten. — Reichenbach (*Pogg.* **116**, 580; *J. B.* **1862**, 767); Berthelot (*Compt. rend.* **73**, 494; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 237; *J. B.* **1871**, 258); J. L. Smith (*Am. J. sci.* (*Sill*). [3] **11**, 388 u. 433; *Chem. N.* **33**, 196, 204 u. 215; *Compt. rend.* **82**, 1042 u. 1507; *Ann. Chim. Phys.* [5] **9**, 295; *Ann.* **182**, 113; *Ber.* **3**, 731; *J. B.* **1876**, 1311); Daubrée (*Compt. rend.* **110**, 18; *C.-B.* **1890** I, 870); Wirt Tassin (*N. Jahrb. Miner.* **1908** II, 9; *C.-B.* **1908** II, 1205). — In der blauen Erde vom Kap. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 292; *Ber.* **26**, Ref. 181; *C.-B.* **1893** I, 626). — Neben schwarzen und durchsichtigen mkr. Diamanten im Diamantsande von Brasilien. H. Moissan (*Compt. rend.* **123**, 277; *C.-B.* **1896** II, 752). — In Einschlüssen niederrheinischer Basalte. R. Brauns (*C.-B. Miner.* **1908**, 97; *C.-B.* **1908** I, 1321).

Beschreibung der südböhmischen Graphitlager: Bonnefoy (*Ann. Min.* [7] **15**, 157; *J. B.* **1879**, 1180); A. Pallausch (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **37**, 95; *C.-B.* **1890** II, 322). — Über den österreichischen und bayerischen Graphitbergbau: Th. Andrée (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **49**, 269; *C.-B.* **1890** II, 536).

II. *Als Diamant.* — Abaete (Brasilien), Gorceix (*Compt. rend.* **93**, 981; *J. B.* **1881**, 1345). — Grube Adolphsk (bei Krestowosdwischensk auf dem europäischen Abhange des Ural), C. Zerrenner (*N. Jahrb. Miner.* **1850**, 237; *J. B.* **1850**, 697). — Alleghanie (Nordcarolina), Patterson (*N. Jahrb. Miner.* **1851**, 351; *J. B.* **1850**, 698). — Aqua suja (Brasilien), E. Hussak (*Ann. Hofmus.* **6**, 113; *C.-B.* **1891** II, 871; *Miner. Mitt.* [2] **18**, 324 u. 342; *C.-B.* **1899** I, 894 u. 895). — Arena-Goldfeld (Australien), G. Ulrich (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **20**, 424; *J. B.* **1861**, 967). — Arizona (Nordamerika), H. J. Burkart (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 756; *J. B.* **1871**, 1130). — Bagagem (Brasilien), A. Damour (*Instit.* **21**, 159; *J. B.* **1853**, 774); Dufrénoy (*Compt. rend.* **40**, 3; *J. B.* **1855**, 904); Gorceix. — Bahia, A. Damour (*Instit.* **21**, 77 u. 159; *N. Jahrb. Miner.* **1853**, 597; *J. B.* **1853**, 774 u. 930; *Bull. géol.* [2] **13**, 542; *J. B.* **1857**, 653); Descloizeaux (*Ann. Min.* [5] **8**, (1856) 304; *N. Jahrb. Miner.* **1857**, 328; *J. B.* **1856**, 828); Noeggerath (*N. Jahrb. Miner.* **1857**, 64; *J. B.* **1856**, 828). — Bald Hill, A. Liversidge (*Z. Kryst.* **8**, (1884) 87; *J. B.* **1883**, 1827). — Bathurst, A. Liversidge. — Bellary (Präsidentschaft Madras), Chaper (*Compt. rend.* **98**, (1884) 113; *Ann. Chim. Phys.* [6] **2**, (1884) 284; *N. Jahrb. Miner.* **1885**, Ref. I, 208; *J. B.* **1884**, 1899). — Bingera, A. Liversidge. — Cabin Fork Creek (Russell County, Kentucky), G. F. Kunz (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, 72; *C.-B.* **1889** II, 479). — Cherokee (Butte County, Kalifornien), B. Silliman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **5**, 384; **6**, 132; *Instit.* **1873**, 271; *Chem. N.* **27**, 212; *J. B.* **1873**, 1136). — Cocaes (Brasilien), Gorceix. — Corrego dos Bois (Serra Grão Májor), E. Döll (*Verh. geol. Reichsanst.* **1880**, 78; *N. Jahrb. Miner* **1881**, Ref. I, 10; *J. B.* **1880**, 1401). — Diamantina (Brasilien), Gorceix. — Freemantle (West-Australien), T. L. Phipson (*Compt. rend.* **64**, 87; *N. Jahrb. Miner.* **1867**, 608; *J. B.* **1867**, 970). — Golkonda, Walker (*Arch. phys. nat.* **22**, 178; *J. B.* **1853**, 774). — Goyaz (Brasilien), E. Hussak (*Z. prakt. Geol.* **14**, 1318; *C.-B.* **1906** IIb, 1866). — Grão-Mogol (Brasilien), Gorceix. — Griqualand, E. Cohen (*Phil. Mag.* [4] **43**, 235; *N. Jahrb. Miner.* **1872**, 331; *J. B.* **1872**, 1089; *N. Jahrb. Miner.* **1873**, 53 u. 150; *J. B.* **1873**, 1137; *N. Jahrb. Miner.* **1876**, 752; *J. B.* **1876**, 1217); G. W. Stow u. J. Shaw (*N. Jahrb. Miner.* **1872**, 735; *J. B.* **1872**, 1089); F. Gröger (*Verh. geol. Reichsanst.* **1873**, 310; *J. B.* **1873**, 1137); A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **21**, 21; *C.-B.* **1898** I, 1119); A. L. Du Toit

(*Z. Kryst.* **45**, 309; *C.-B.* **1908** II, 1063). — Hall-County (Georgia), C. T. JACKSON (*Compt. rend.* **48**, 851; *J. B.* **1859**, 766). — Jagersfontein, A. KNOP (*N. Jahrb. Miner.* **1890** II, 97; *C.-B.* **1891** II, 873). — Inverell (Neu-Süd-Wales), C. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 64; *N. Jahrb. Miner.* **1889** II, 446; *C.-B.* **1890** I, 695); J. MILNE CURRAN (*N. Jahrb. Miner.* **1898** II, 409; *C.-B.* **1899** I, 143). — Katschkar (südl. Ural), P. JEREMEJEFF (*Verh. russ. miner. Ges.* **30**, (1893) 472; *N. Jahrb. Miner.* **1896** I, 388; *C.-B.* **1896** II, 261). — Minas Geraes (Brasilien), A. DAMOUR (*Instit.* **21**, 159; *J. B.* **1853**, 774; *Bull. géol.* [2] **13**, (1856) 542; *J. B.* **1857**, 653); HEUSSER u. CLARAZ (*N. Jahrb. Miner.* **1861**, 232; *J. B.* **1860**, 742); E. HUSSAK. — Mine de Beers, J. B. STONE, T. G. BONNEY u. C. A. RAISIN (*Geol. Mag.* **1895**, 492; *N. Jahrb. Miner.* **1896** II, 439; *C.-B.* **1897** I, 253); L. DE LAUNAY (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1188; *C.-B.* **1908** I, 483). — Monastery (Oranjefreistaat), A. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **21**, 21; *C.-B.* **1898** I, 1119). — Monte Veneno, nahe Leuçoës (Chapoda, Bahia), E. HUSSAK (*Ann. Hofmus.* **6**, 113; *C.-B.* **1891** II, 871). — Mudgee (Neu-Süd-Wales), BLEASDALE (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **49**, 275; *Dingl.* **195**, 476; *J. B.* **1870**, 1267). — Murfreesboro (Pike County, Arkansas), G. F. KUNZ u. H. S. WASHINGTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 275; *C.-B.* **1907** IIb, 1350). — Oakey Creek, nahe Inverell (Neu-Süd-Wales), T. W. E. DAVID (*Z. Kryst.* **45**, 299; *C.-B.* **1908** II, 1061). — Oregon (Dane County, Wisconsin), G. F. KUNZ (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **47**, 403; *C.-B.* **1894** II, 810). — Plum Creek (Bezirk Rock Elm; Pearce County, Wisconsin), G. KUNZ (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, 252; *C.-B.* **1891** I, 726; *Z. Kryst.* **19**, (1891) 478; *C.-B.* **1892** I, 915); W. H. HOBBS (*N. Jahrb. Miner.* **1896** II, 249; *C.-B.* **1897** I, 397). — São João da Chapada (Brasilien), GORCEIX. — São Paulo (Brasilien), E. HUSSAK. — Two Mile-Flat am Cudgegong, J. MILNE CURRAN. — Wesseltongrube (Kimberley), J. R. SUTTON (*Nat.* **75**, 488; *Z. Kryst.* **45**, 302; *C.-B.* **1908** II, 1061). — Vgl. a. noch RIROT (*Ann. Min.* [4] **14**, 423; *Compt. rend.* **28**, 317; *Instit.* **17**, 73; *J. prakt. Chem.* **47**, 460; *Phil. Mag.* [3] **34**, 397; *J. B.* **1849**, 715); FITZGERALD (*Arch. phys. nat.* **20**, 147; *Instit.* **20**, 119; *J. B.* **1852**, 830); BECKE (*Athenaeum* **1851**, 78; *Arch. phys. nat.* **20**, (1852) 245; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **15**, (1853) 144; *J. B.* **1852**, 830); A. KENNGOTT (*Ber. Wien. Akad.* **10**, 182; *N. Jahrb. Miner.* **1853**, 710; *Pharm. C.-B.* **1854**, 571; *J. B.* **1853**, 774); G. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* **1853**, 633; *J. prakt. Chem.* **61**, 127; *Pharm. C.-B.* **1854**, 60; *Instit.* **22**, (1854) 145; *J. B.* **1853**, 774; *Ber. Berl. Akad.* **1856**, 431; *J. B.* **1856**, 828; *Ber.* **4**, 903; *J. B.* **1871**, 1130); KOKSCHAROFF (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **6**, 414; *J. B.* **1863**, 849); P. v. JEREMEJEFF (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 275 u. 589; *J. B.* **1871**, 1130); A. KNOP (*N. Jahrb. Miner.* **1872**, 785; *J. B.* **1872**, 1088).

Übersichten über das Vorkommen von Diamanten in den verschiedenen Erdteilen. — W. B. CLARKE (*Chem. N.* **24**, 16, 40, 64 u. 78; *J. B.* **1871**, 1129); in Afrika: ST. MEUNIER (*Compt. rend.* **84**, 250; *J. B.* **1877**, 1255); DAUBRÉE (*Compt. rend.* **84**, 1124; *J. B.* **1877**, 1255); F. FOUQUÉ u. A. M. LÉVY (*Compt. rend.* **89**, 1125; *J. B.* **1879**, 1180; *Z. Kryst.* **5**, 596; *J. B.* **1881**, 1344); J. A. ROORDA SMIT (*Arch. néerland.* **15**, 61; *J. B.* **1880**, 1240); in Australien: J. D. DANA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **15**, 433; *J. B.* **1853**, 774); in Brasilien: O. A. DERBY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **23**, (1882) 97; **24**, (1882) 34; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 427; *J. B.* **1883**, 1827); in Kalifornien: LYMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **8**, (1849) 294; *J. B.* **1850**, 698); in den Edelstein führenden Geröllschichten von Dlaschkowitz (Böhmen): A. SCHAFARIK (*Dingl.* **195**, 474; *Pogg.* **139**, 188; *Compt. rend.* **70**, 140 u. 397; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 36; *Chem. N.* **21**, 57 u. 119; *Instit.* **38**, 25; *Ber.* **3**, 145; *J. B.* **1870**, 1266); VON ZEPHAROVICH (*Pogg.* **140**, 652; *Dingl.* **198**, 176; *J. B.* **1870**, 1267); G. ROSE (*Ber.* **3**, 83; *Compt. rend.* **70**, 397; *J. B.* **1870**, 1267); in Transvaal: A. L. HALL (*Z. prakt. Geol.* **12**, 193; *C.-B.* **1904** II, 470).

Weitere Fundstätten. — Auf Borneo, vorzüglich im Nordwesten der Insel in den Landschaften Lándak, Sekajam und im Südosten auf dem Gebiete von Banjermássing. KESSEL u. ZERRENNER (*Z. d. Geol. Ges.* **2**, 204; *J. B.* **1850**, 698); GRAILICH (*Instit.* **25**, 324; *J. B.* **1857**, 653). — In der blauen Erde vom Kap. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 292; *Ber.* **26**, Ref. 181; *C.-B.* **1893** I, 626). — In Neu-Süd-Wales ist der Diamant weit verbreitet, kommt aber gegenwärtig nur von Bingera (Neu-England) aus in den Handel. Die nächst bedeutendsten Fundorte sind der Inverellbezirk und Two Mile-Flat am Cudgegong. Die Steine von Bingera besitzen hohe D. und Härte und nehmen infolgedessen einen besseren Glanz an als die vom Kap. Bisher wurden Diamanten nur in Seifen gefunden. J. MILNE CURRAN. — Goldwäschen von Twittys Grube in der Itakolumit-Region in Rutherford-County in Nordcarolina. SHEPARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **2**, (1846) 253; *Pogg.* **70**, (1847) 544; *J. B.* **1847/48**, 1152). — In den Vereinigten Staaten finden sich Diamanten an zwei Stellen, einmal längs des Ostrandes der Appalachen, zweitens am Westrande der Sierra Nevada, hier wie dort in Trümmerablagerungen zusammen mit Au, im Westen zusammen mit Ablagerungen von mesozoischem Alter, im Osten mit cambrischen und archäischen Gesteinen. Weder nach Gew. noch nach Beschaffenheit repräsentieren die nordamerikanischen Diamanten einen erheblichen Wert. G. F. KUNZ (*N. Jahrb. Miner.* **1892**, 497; *C.-B.* **1893** I, 900). — Schilderung der Diamantgruben von Kimberley (Südafrika): W. CROOKES (*Chem. N.*

75, 301; *C.-B.* **1897** II, 378). — Verzeichnis der von 1830 bis 1847 bei Krestowosdwischensk (Ural) gefundenen Diamanten: G. Zerrenner (*N. Jahrb. Miner.* **1850**, 237; *J. B.* **1850**, 697).

In Meteoriten. — Das in Cañon Diablo (Arizona), 300 km nördlich von Tuskon und 400 km westlich von Albuquerque reichlich vorkommende natürliche Eisen zeigt Höhlungen, welche mit einer schwarzen Masse von Eisenkarbiden und schwarzen Diamanten (Durchmesser von 0,5 bis 1 mm) erfüllt sind. Ob das Mineral meteorischen Ursprungs ist oder einen Auswürfling des 3 km von der Fundstätte entfernten, sogen. Krater Mountain vorstellt, ist unentschieden. Mallard (*Compt. rend.* **114**, 812; *Ber.* **25**, Ref. 364; *C.-B.* **1892** I, 870). Ein Schnitt legte einen Hohlraum bloß, in dem sich mehrere kleine schwarze Diamanten vorfanden neben schwarzen Eisenkarbiden (oder vielmehr einem H und N enthaltenden Kohleneisen), die mit Säure behandelt, einen kleinen weißen Diamanten von 0.5 mm Durchmesser lieferte. A. E. Foote (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **42**, 413; *C.-B.* **1892** II, 756). Man erhält aus dem Eisen eine dunkelgraubraune M. von lebhaftem Glanze, ohne Kristallform, den sogen. Carbonados ähnlich, die beim Verbrennen vollständig zu CO_2 verbrennt und nur eine Spur Asche hinterläßt. C. Friedel (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1037; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 5; *C.-B.* **1893** I, 227; *Compt. rend.* **116**, 290; *Ber.* **26**, Ref. 181; *C.-B.* **1893** I, 626). Ein größeres isoliertes Bruchstück enthielt durchsichtige und schwarze Diamanten. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 288; *Ber.* **26**, Ref. 181; *C.-B.* **1893** I, 625; *Compt. rend.* **139**, (1904) 773; *C.-B.* **1905** I, 289). Die Einschlüsse in diesem Eisen besitzen zweifellos die Härte des Diamanten. G. F. Kunz u. O. W. Huntington (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **46**, (1893) 470; *C.-B.* **1894** I, 183). Größere Quantitäten des Eisens von Cañon Diablo enthielten keine Spur von Diamant, wohl aber wurden aus einer Ader zwei mkr., wohl ausgebildete Oktaeder isoliert. Eine sehr große Menge durch Auflösen gewonnenen C enthielt etwa $^1/_2$ Karat Diamant, darunter mehrere Oktaeder, von denen eines deutlich die Flächen des Hexakisoktaeders und Streifung parallel den Kanten erkennen ließ. Ein Teil dieses farblosen, gelblichen, bläulichen oder schwarzen Materiales schliff und polierte Diamanten wie gewöhnliches Diamantpulver. O. W. Huntington (*Proc. Am. Acad.* **29**, (1893) 204; *Z. Kryst.* **25**, (1895) 286; *C.-B.* **1896** I, 61). — Der in Nowo-Urei (Gouvernement Penza, Rußland) gefallene Meteorit enthält kohleartige, Diamant in mkr. Körnern, vielleicht in Form von Carbonados, einschließende Substanzen. Jerofeiff u. Latschinoff (*Compt. rend.* **106**, 1679; *J. B.* **1888**, 532). — Der Meteorit aus der Wüste Atacama enthält schwarzen Diamant in etwas angewittertem Zustande. F. v. Sandberger (*N. Jahrb. Miner.* **1889** II, 171; *C.-B.* **1890** I, 700). — Auch die Meteoriten von Arva, von Youndegin und von Cosby Creek enthalten Diamanten. Daubrée (*Compt. rend.* **110**, 18; *C.-B.* **1890** I, 870). — Vergleich über das V. des Diamanten in den südafrikanischen Ablagerungsstätten einerseits und in den Meteoriten andererseits: Daubrée.

Die bei sehr hoher Temp. dargestellten und unter hohem Drucke abgekühlten sehr harten Stahlsorten enthalten dimantähnliche, teils sehr kleine, teils bis 0.5 mm große Kristalle. C. Friedel (*Compt. rend.* **123**, 113; *C.-B.* **1896** II, 467).

Über die mögliche Ggw. von mkr. Diamanten auf einem Meeresboden (aus dem Golf von Gascogne in 500 m Tiefe) und in einer Humusgrube (von einem durch den Wald von Haye nach Liverdun führenden Pfade): J. Thoulet (*Compt. rend.* **146**, 351; *C.-B.* **1908** I, 1417).

III. *Sonstiges Vorkommen.* — Mit O verbunden als CO_2 (s. dieses). — In allen organischen Prodd., zu denen auch Anthracit gleich den übrigen Kohlen zu zählen ist. — Über den sog. „freien Kohlenstoff" im Steinkohlenteer: *J. Gasbel.* **31**, 1111; *Dingl.* **270**, 233; *J. B.* **1888**, 2852; *C.-B.* **1889** I, 87). — Über das Vorkommen von C in der Atmosphäre der Sonne: J. N. Lockyer (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 279; *Compt. rend.* **86**, 317; *J. B.* **1878**, 185); J. Dewar (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 85; *J. B.* **1880**, 200); J. Trowbridge u. C. C. Hutchins (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **34**, (1887) 345; *Ber.* **21**, (1888) Ref. 1; *Phil. Mag.* [5] **24**, 302; *J. B.* **1887**, 344); J. Trowbridge (*Phil. Mag.* [5] **41**, 450; *C.-B.* **1896** I, 1249).

C. Modifikationen des Kohlenstoffs. — Man hat drei Modifikationen zu unterscheiden: Amorphen C, Graphit und Diamant. H. Davy. — Sorby (*Edinb. Phil. J.* **50**, 149; *J. B.* **1851**, 307) nahm vier Modifikationen an: 1. *Anthrazit,* zu welchem auch Holzkohle und Kienruß gehören, quadratisch, D. 1.76, — 2. *harter Koks,* Grundform Würfel, D. 1.89, — 3. *Graphit,* hexagonal, D. 2.18, — 4. *Diamant,* Grundform Oktaeder, D. 3.52. Um u. Mk. die Kristallform von 1 und 2 erkennen zu können, soll man die Prodd. mit Kreide fein verreiben und letztere mit Säure wieder ausziehen. — Nach H. F. Weber (*Programm zur 56. Jahresfeier der land- u. forstwirtschaftl. Akad. Hohenheim* **1874**, 1; *J. B.* **1874**, 66) gibt es in thermischer Beziehung unterhalb der Rotglut nur zwei verschiedene allotrope Modifikationen des C: die durchsichtige und die undurchsichtige. Von der Glühhitze an existieren bez. der spez. Wärme keine verschiedenen Modifikationen. — Eine vermutlich neue Modifikation des C — schwarz, metallisch glänzend, von kristallinischer

Beschaffenheit, D. 1.9 — kommt als Seltenheit zu Singbhom in der Gegend von Calcutta auf Kupfer- und Eisengängen, die in Thonschiefer aufsetzen, vor. Breithaupt (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **18**, 348; *N. Jahrb. Miner.* **1859**, 816; *J. B.* **1859**, 765). — Folgende Kohlenarten gehören in die Gruppe des amorphen Kohlenstoffs: Koks, sogen. metallische Kohle, welche sich beim Durchleiten von Kohlenwasserstoffen durch ein glühendes Rohr bildet, Gaskohle, Anthrazit, Ruß, Tierkohle, Kohle aus einem zu Orgueil gefallenen Meteorstein, die durch den elektrischen Funken oder durch Einw. von Cl aus CH_4 abgeschiedene Kohle, diejenige Kohle, welche beim Durchleiten von CCl_4 durch ein glühendes Rohr entsteht, und diejenige, die der elektrische Funken aus Cyangas abscheidet. Koks, Ruß, die durch den Funken aus CH_4 abgeschiedene und die aus CCl_4 entstehende Kohle enthalten Spuren von Graphit. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 241). — Als *Benzolkohle* unterscheidet Berthelot ein Prod., das sich beim Erhitzen von C_6H_6, $C_{10}H_8$ usw. mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge von HJ bildet. — Als *Pseudokohlenstoff* bezeichnen C. F. Cross u. E. J. Bevan (*Phil. Mag.* [5] **13**, 325; *J. B.* **1882**, 248) die durch trockene Dest., Einw. von wasserentziehenden Mitteln usw. erhaltenen kohligen Substanzen.

Als *Graphitoïd* beschreibt A. Sauer (*Erläut. zur Sektion Wiesenthal der geol. Spezialkarte Sachsens,* Leipzig **1884**; *Z. d. Geol. Ges.* **37**, 441; *J. B.* **1884**, 1899) eine Modifikation des C, welche sich als Beimengung in den Gesteinen (Gneiß, Glimmerschiefer und Quarzit) der oberen Abteilung der Glimmerschieferformation und in den Quarziten der Phyllitformation des sächsischen Erzgebirges vorfindet, sich vom Graphit durch ihren Amorphismus und durch leichte Verbrennbarkeit unterscheidet und wegen ihres Vorkommens ebensowenig zum Anthrazit gerechnet werden kann. A. Sauer. Es liegt hier kein reiner C vor, sondern eine an C sehr reiche Kohle, die wie jede andere H und O enthält. Als Graphitoïd sind alle die kohligen Substanzen zu bezeichnen, die ihrem Gehalte an C nach zwischen dem Anthrazit und Graphit bzw. Graphitit stehen, d. h. deren Gehalt an C über 95% und unter 100% beträgt und die auch O, H oder N enthalten. W. Luzi (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **52**, 11; *C.-B.* **1893** I, 490). Vgl. auch A v. Inostranzeff (*N. Jahrb. Miner.* **1886** I, 92; *J. B.* **1886**, 2222).

Beim Graphit (vgl. a. S. 505) sind zwei verschiedene Modifikationen zu unterscheiden: a) *Graphit;* dieser gibt beim Behandeln mit HNO_3 und sofortigem Glühen wurmähnliche, aufgeblähte Gebilde; b) *Graphitit;* dieser zeigt die Rk. mit HNO_3 nicht. W. Luzi (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307; *Ber.* **25**, 216; *C.-B.* **1892** I, 426; *Ber.* **26**, 1412; *C.-B.* **1893** II, 387); H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 608; *Ber.* **26**, Ref. 305; *C.-B.* **1893** I, 852; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 948; *C.-B.* **1894** I, 268). — Graphit und Graphitit geben bei der Behandlung mit $KClO_3$ und rauchender HNO_3 nicht identische, sondern verschiedene Oxydationsprodukte. Hierdurch ist ein sehr charakteristischer Unterschied zwischen diesen beiden Modifikationen des C festgestellt. W. Luzi (*Ber.* **26**, 890; *C.-B.* **1893** II, 899). — Man kann die Modifikationen künstlich erzeugen. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 608; *Ber.* **26**, Ref. 205; *C.-B.* **1893** I, 852; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 948; *C.-B.* **1894** I, 268; *Compt. rend.* **123**, 16; *Ber.* **29**, Ref. 617; *C.-B.* **1896** II, 416). — Man hat also folgende Modifikationen des C zu unterscheiden: 1) *Diamant*; 2) *Graphit,* gibt die Rk. mit HNO_3 und ist stets kristallinisch; 3) *Graphitit,* gibt die Rk. des Graphits mit HNO_3 nicht und tritt auf als a) kristallinischer Graphitit, wie z. B. der elektrische oder der sibirische Graphitit usw., b) amorpher Graphitit, wie der von Wunsiedel und von Storgård; 4) *Gewöhnlicher amorpher Kohlenstoff.* W. Luzi (*Ber.* **25**, 1384; *C.-B.* **1892** I, 880). — Alle natürlichen oder künstlichen Prodd., welche als Graphit, Graphitit oder Graphitoid getrennt worden sind, stellen eine und dieselbe Modifikation des C dar und sind schlechtweg als Graphit zu bezeichnen. E. Weinschenk (*Z. Kryst.* **28**, 291; *C.-B.* **1897** II, 374). S. dagegen L. Jaczewsky (*Z. Kryst.* **38**, 197; *C.-B.* **1903** II, 1084).

Als *amorphen Graphit* bezeichnet L. Forquignon (*Compt. rend.* **91**, 817; *J. B.* **1880**, 1253) denjenigen, der in weichem Fe, das bei 900° mit H behandelt wurde, enthalten ist. — Der aus Cyan erhaltene C ist mit keiner der bekannten Modifikationen identisch; der *elektrische Graphit* ist ihm zwar ähnlich, aber nicht mit ihm identisch, weil er bei der Oxydation mit $KClO_3$ und HNO_3 ein anderes Prod. liefert. P. u. L. Schützenberger (*Compt. rend.* **111**, (1890) 774; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 2; *C.-B.* **1891** I, 132).

Nach Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 241) sind Graphit und amorpher C wahrscheinlich nicht als verschiedene Arten des C selbst zu betrachten, die etwa in den Verbb. als solche bestanden hätten, sondern als entsprechende polymere Zustände des Kohlenstoffs. — Nach W. Siemens (*Wied. Ann.* **10**, 560; *J. B.* **1880**, 153) ist amorphe Kohle eine latente Wärme enthaltende allotrope Modifikation eines hypothetischen metallischen Kohlenstoffs. — Beim freien C kommt ganz besonders die Tendenz der Kohlenstoffatome, je nach Temp. und sonstigen Bedingungen sich zu verschiedenen komplizierten Komplexen zu vereinigen, zum Ausdruck, so daß es also eine Reihe von Kohlenstoffmodifikationen gibt. L. Staudenmaier (*Verh. Ges. Naturf.* **1899** II, 186; *C.-B.* **1900** II, 542). —

Amorpher C und Diamant sind, wie durch Best. der Eigenschaften von aus Diamant hergestelltem Na_2CO_3 nachgewiesen wurde, identisch und stehen nicht etwa in ähnlicher Beziehung zueinander wie Ni und Kobalt. ALBERT KRAUSE (*Ber.* **23**, 2409; *C.-B.* **1890** II, 330). — Aus dem Vergleiche der Reduktionsdrucke beim Erhitzen mit FeO ergibt sich, daß amorpher C die labilste und Diamant eine metastabile Form des C ist. Kohlenoxydkohle ist nichts anderes als sehr fein verteilter Graphit. R. SCHENCK u. W. HELLER (*Ber.* **38**, 2141; *C.-B.* **1905** II, 192). S. a. A. SMITS (*Ber.* **38**, (1905) 4027; *C.-B.* **1906** Ia, 433); E. BAUR (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 122) und R. SCHENCK (*Z. Elektrochem.* **12**, 218; *C.-B.* **1906** Ib, 1320).

Übersicht über die allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs: H. MOISSAN (*Rev. gén. Chim. pure appl.* [7] **8**, 157; *C.-B.* **1905** I, 98).

D. Bildung und Darstellung der verschiedenen Modifikationen. I. Amorpher Kohlenstoff. a) *Bildung und Darstellung.* 1. *Allgemeines und Verschiedenes.* — Der aus Kohlenwasserstoffen sich abscheidende C nimmt vorzugsweise den amorphen Zustand an. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 241). Die Darst. von reinem amorphen C macht erhebliche Schwierigkeiten. Die Reinigung von Kienruß durch Erhitzen (Polymerisation) erfolgt nur allmählich. Durch Einw. von H_2SO_4 auf Stärke oder von $FeCl_3$ auf Anthrazen bei niedriger Temp. werden stets organische, an C wesentlich reichere Verbb. als die künstlich dargestellten Huminsäuren, aber nie freier C gewonnen. CJ_4 gibt, auf 180° erhitzt, ein noch an J reiches, schwarzes Pulver. Durch langsame Einw. der SMITHSON'schen Säule auf C_2J_4 wird eine geringe Menge eines in KOH unl., in konz. HNO_3 aber ll. dunkelbraunen Pulvers erhalten; ähnliche Ergebnisse liefert die Einw. von Zinkfeilspänen. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 289; *C.-B.* **1896** II, 466).

Unter gewissen Umständen scheint sich aus organischen Verbb. ein äußerlich dem Graphit ähnlicher, ganz oder nahezu von H freier C abzuscheiden: 1. In Porzellanöfen, welche keinen guten Zug haben, setzt sich von H freier C in schwarzgrau gefärbten, langen, dünnen, teils geraden, teils verzweigten, nicht kristallinischen Fäden ab, die u. Mkr. Metallglanz zeigen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **4**, (1817) 67). — Erhitzt man glasiertes Porzellan in einem FOURQUIGNON-LECLERCQ-Gebläseofen bis zur höchst erreichbaren Temp. von ungefähr 1770°, und sperrt man dann plötzlich die Luft ab, so daß das Porzellan von einer rußenden Flamme umspült ist, so bedeckt es sich mit einer äußerst dünnen Schicht von stark glänzendem spiegelnden C, welcher das Aussehen von Blattsilber hat und sich leicht ablöst; trotz der geringen Dicke ist er absolut undurchsichtig und scheinbar kristallinisch sowie aschefrei. Auf unglasiertem Porzellan entsteht unter den gleichen Bedingungen ein nicht glänzender, abfärbender Beschlag. W. LUZI (*Ber.* **25**, 214; *C.-B.* **1892** I, 425). — 2. *Gaskohle.* — Bei dem Glühen der Steinkohlen in gußeisernen (noch mehr in thönernen) Gasretorten setzt sich an ihrem oberen Teile und Hals eine eisengrau gefärbte, harte, schieferige und an Rissen eine konzentrisch-strahlige, warzenförmige Kohle ab. COLQUHOUN (*Ann. Phil.* **28**, (1826) 1). — 3. Bei der Stahlbereitung nach MACKINTOSH leitet man über Eisenstäbe, die in irdenen Gefäßen stark glühen, Steinkohlengas; tritt dieses in schnellerem Verhältnis zu, als in welchem sein C durch das Fe aufgenommen wird, so scheidet sich Kohle in folgenden drei Formen aus: a) in metallglänzenden, harten, dichten Massen, von muscheligem Bruch, kaum mit dem Federmesser zu ritzen; b) als feines Pulver, dem Kienruß ähnlich, aber schwerer und von dichterem Korn. Diese zwei Arten bedecken den Stahl, und auf ihnen befindet sich c) Kohle in schwarzen, metallglänzenden, haarförmigen, etwas spröden Fäden, von welchen Tausende zu Locken vereinigt sind und die nicht in der Lichtflamme, aber vor dem Lötrohr völlig verbrennen. COLQUHOUN; BRAYLEY (*Ann. Phil.* **28**, (1826) 192). — Leitet man über einen, in einer Porzellanröhre weißglühenden Eisendraht C_2H_4, so verwandelt er sich in Stahl und bedeckt sich mit Graphit, der 2% Fe enthält; zugleich aber setzt sich in der Röhre eine elastische, spröde, langsam, aber ohne Rückstand verbrennende, graphitähnliche Kohle ab. SEFSTRÖM. — Die bei der Einw. von CO auf Eisenmineralien abgeschiedene Kohle ist derjenigen, welche sich in Roheisen und Mn findet, ähnlich. BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 494; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 237; *J. B.* **1871**, 267). — Leuchtgas reduziert beim Überleiten über rotglühendes Fe_2O_3 dieses und scheidet fein verteilten C ab. Ebenso scheidet es beim Überleiten über AgFl, AgCl, $PbCl_2$ und $CuCl_2$ fein verteilten C ab. $CdCl_2$ bleibt unverändert. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367).

Bei der Verkohlung von Fettkohle bildet sich, wenn der Prozeß in offenen Öfen, vor allem in solchen von ganz alter Konstruktion vorgenommen wird, sehr häufig ein Absatz von fadenförmigem C, der in seinem Aussehen an Wolle erinnert, im trocknen O erst bei 585° CO_2 entwickelt, und von dem 0,115 g bei der Verbrennung nur 0.0005 g Asche hinterließen. Nacheinander mit Benzol, A. und Ae. gewaschen, darauf getrocknet

und in ein Gemisch von $KClO_3$ und HNO_3 gebracht, gingen diese Kohlefäden, ohne ihre Form zu ändern, in eine gelbliche M. über, die, in W. unl., beim Erhitzen auf 300° unter Funkenerscheinung abbrannte. CONSTANT u. H. PÉLABON (*Compt. rend.* **137**, 706; *C.-B.* **1903** II, 1411).

Leitet man einen schwachen elektrischen Strom zwei Monate lang durch Kohle als positiven und Pt als negativen Pol in angesäuertes W., so bildet sich eine schwarze Schicht ohne Spur von Kristallisation auf dem Platindraht. DESPRETZ (*Compt. rend.* **37**, 369; *Ann.* **88**, 226; *J. B.* **1853**, 319).

Berichte über die Fabrikation von *Knochenkohle:* O. CORDEL (*Chem. Ztg.* 4, 169; *C.-B.* **1880**, 1346); B. E. R. u. J. A. B. NEWLANDS (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 419; *J. B.* **1888**, 2787).

2. *Durch Glühen von festen organischen Verbindungen.* — Man glüht im bedeckten Tiegel heftig solche organische, von N freie Verbb., welche beim Verbrennen keine Asche liefern, z. B. sehr reinen Zucker. ERDMANN u. MARCHAND; BERTHELOT. — Zur Weißglut erhitzte Zuckerkohle hält noch 0.6% H und 3.1% O, nach nochmaligem dreistündigen Glühen im stärksten Gebläsefeuer noch 0.2% H und 0.5% O zurück. ERDMANN u. MARCHAND. — H läßt sich durch Glühen in Cl entfernen. BERTHELOT.

3. *Durch Verbrennen oder elektrische Zerlegung von Naturgas, Kohlenwasserstoffen, Ölen usw.* — Aus Naturgas in Nordamerika: Unter einer gußeisernen Platte von 7 m Durchmesser wird ein Röhrensystem mit etwa 700 bis 1400 kleinen Öffnungen, aus denen Gasflämmchen aufsteigen, langsam, etwa viermal in der Stunde, gedreht. Hinter den Röhren dreht sich in gleicher Richtung ein Blech, welches den Ruß abkratzt. Dieser wird automatisch gesammelt. Um ihn zu verpacken, muß er luftfrei gemacht und komprimiert werden, indem man die Presse mit einem Schaffell bedeckt, welches den Ruß zurückhält und die Luft durchläßt. Nur selten geben 54 cbm Gas 1 kg Kohlenschwarz. Das Kohlenschwarz enthält 92% bis 93% C, 5% bis 6% O, 1% bis 2% H und keine Mineralsubstanz. G. L. CABOT (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 128; *C.-B.* **1894** I, 794). S. a. R. IRVINE (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 131; *C.-B.* **1894** I, 795). — Man leitet die Dämpfe von flüchtigen organischen Verbb., wie von Kohlenwasserstoffen, A. oder Ae., von flüchtigen oder fetten Ölen usw. durch eine weißglühende Porzellanröhre. ERDMANN u. MARCHAND; BERTHELOT. — Man unterwirft zweckmäßig Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome, besonders C_2H_2, für sich oder vermischt mit anderen zur Rußerzeugung geeigneten Gasen der Rußbildung. BERGER u. WIRTH (*D. R.-P.* 92801 (1896); *C.-B.* **1897** II, 688). — Durch sehr hohe Spannung (10000 bis 40000 Volt) kann man aus gasförmigen Fll. und festen Kohlenwasserstoffen oder deren Verbb. Kohle in feinster Verteilung ausscheiden. Die elektrische Entladung muß quer durch die M. (z. B. Rohpetroleum) unter Ausschluß der Luft oder anderer die Verbrennung befördernder Stoffe stattfinden. Die mit den Zers.-Prodd. gemischte Fl. wird abgesaugt, abgepreßt und nach Abkühlung wieder oben in den Zers.-Apparat eingeführt. A. SCHNELLER u. W. J. WISSE (*D. R.-P.* 74270 (1893); *C.-B.* **1894** I, 399). — Man unterwirft eine unter Druck stehende Mischung von C_2H_2 und Luft der Explosion. Zur Verringerung des Explosionsdruckes kann ein exothermisches Gas (CH_4, C_2H_6) oder ein Gemenge solcher Gase (Leuchtgas) zugesetzt werden. F. MORANI (*D. R.-P.* 141884 (1901); *C.-B.* **1903** I, 1383). — Eine Vorrichtung zur Darst. von Ruß aus Kohlenwasserstoffen, wobei deren Spaltung mittels des elektrischen Funkens oder durch Knallquecksilber usw. bewirkt wird, beschreibt J. MACHTOLF (*D. R.-P.* 194301 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1116). — Über die Zers. von Gasen, z. B. von C_2H_2 unter Ausnutzung der erzeugten Kraft und Wärme in Verbrennungsmotoren und Explosionsmaschinen vgl. G. WEGELIN (*D. R.-P.* 201262 (1907); *C.-B.* **1908** II, 920). — Um geschmolzenes Naphtalin in Dochtlampen ohne Sublimation zu Ruß zu verbrennen, werden die Dochthülsen durch W. und die Flamme durch eine rotierende Trommel gekühlt. A. GEUTHE (*D. R.-P.* 157542 (1903); *C.-B.* **1905** I, 487). — Zur Darst. eines spez. schweren Lampenrußes wird über dem Niveau der Flammenbasis auf die rußend brennende Verbrennungsflamme ein allseitiger, gleichmäßiger Druck ausgeübt. G. WEGELIN (*D. R.-P.* 105633 (1898); *C.-B.* **1900** I, 382). — Um größere Abweichungen der D. des Rußes zu erhalten, wird der Hitzegrad der Verbrennungsflamme dadurch geändert, daß ihr von außen her oberhalb der Flammenbasis ein Teil ihrer Wärme durch Ableitung an geeignete, um den Verbrennungskanal gelagerte Medien (W., feuerfeste Materialien) entzogen wird. G. WEGELIN (*D. R.-P.* 114220 (1899); *C.-B.* **1900** II, 1001). — Hierdurch wird die Neigung des Rußes zur Ölaufnahme begünstigt. Er wird ölfrei gebrannt in einem langen weißglühenden Schachte. Dabei kann die Entstehung des Rußes auch durch die direkte Zers. der Kohlenwasserstoffe durch die Hitze

allein in C und leichte Kohlenwasserstoffe stattfinden. F. MEISER (*D. R.-P.* 203711 (1906); *C.-B.* **1908** II, 1794). — Um ein Gemisch zu erhalten, dessen Gehalt an C dem des Ölgases annähernd gleichkommt, werden die Brenner mit einem Gemische aus Steinkohlenleuchtgas (bzw. Hochofengichtgasen) und Benzoldampf gespeist, das über den Kp. des C_6H_6 erhitzt ist. R. THALWITZER (*D. R.-P.* 109826 (1899); *C.-B.* **1900** II, 295). Das Gasgemisch kann an Stelle der geringwertigen brennbaren Gase nichtbrennbare Gase (z. B. auch atmosphärische Luft) enthalten. R. THALWITZER (*D. R.-P.* 119830 (1899); *C.-B.* **1901** I, 1028). — Die zur Verarbeitung gelangenden Gase werden in komprimierten Zustand gebracht. G. WEGELIN *D. R.-P.* 198646 (1907); *C.-B.* **1908** I, 2120). — Die zu zerlegenden Kohlenwasserstoffe werden vorgewärmt und gleichzeitig einem variablen Drucke unterworfen, wodurch die Spaltung aller ebenso leicht wie die des C_2H_2 erfolgt. Die Spaltung läßt sich zunächst bei verhältnismäßig niedriger Temp. ermöglichen, wenn man dem Kohlenwasserstoffe (z. B. dem Ölgas) C_2H_2, Luft oder dergl. beimengt, bis durch Explosionen die Temp. so erhöht ist, daß man allmählich mit reinem Ölgase arbeiten kann. J. MACHTOLF (*D. R.-P.* 194939 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1117). — Einen ausgezeichneten Ruß liefert Campheröl beim Verbrennen. H. OISHI (*Pharm. J. Trans.* [3] **14**, 166; *J. B.* **1884**, 1829). — Über Gewinnung aus Teer vgl. G. WEGELIN (*D. R-P.* 127467 (1899); *C.-B.* **1902** I, 387; *D. R.-P.* 179179 (1903); *C.-B.* **1907** Ia, 857; *D. R.-P.* 202118 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1398).

4. *Aus CH_4.* — Die Dissoziation von CH_4 nach: $CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$ erreicht bei 500° beträchtliche Beträge. H. v. WARTENBERG (*Z. physik. Chem.* **61**, (1907) 366; *C.-B.* **1908** I, 221).

5. *Aus CO, CO_2 und Karbonaten.* — Aus CO wird durch den Induktionsfunken oder bei heller Rotglut C abgeschieden. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Nach R. SCHENCK u. W. HELLER ist Kohlenoxydkohle feinst verteilter Graphit (s. S. 479). — Man erhält C durch Einw. von CO, CO_2 oder diese Verbb. enthaltenden Gasen auf C_2H_2 dadurch, daß man das Gemisch durch erhitzte Röhren leitet oder unter Druck der Einw. des elektrischen Funkens unterwirft nach: $C_2H_2 + CO = 3C + H_2O$ oder: $2C_2H_2 + CO_2 = 5C + 2H_2O$. An Stelle des C_2H_2 kann man auch Karbide der Erdalkalien oder anderer Metalle bei erhöhter Temp. (200° bis 250°) der Einw. von CO, CO_2 oder diese Verbb. enthaltenden Gasen nach: $CaC_2 + CO = CaO + 3C$ aussetzen. Das sich ausscheidende Kohlenpulver ist frei von allen teerigen Bestandteilen und in sehr feiner Verteilung. A. FRANK (*D. R.-P.* 112416 (1899); *C.-B.* **1900** II, 827). — Für die erfolgreiche Durchzündung der Gemische von C_2H_2 und CO ist ein Anfangsdruck von mindestens 6 Atm. nötig, der im Momente der Explosion auf 40 bis 50 Atm. (bei einem Anfangsdrucke von 14 Atm. auf 125 Atm.) steigt; die Apparate müssen daher geprüfte Stahlgefäße sein. Die bei der Explosion auftretenden hohen Tempp. bewirken teilweise eine rückläufige Umsetzung von $C + H_2O$, so daß die tatsächliche Ausbeute aus $CO + C_2H_2$ nur $2^1/_2$ Äq. C beträgt. A. FRANK (*Z. angew. Chem.* **18**, 1733; *C.-B.* **1906** II, 1843). — Über die B. von C aus CO und CO_2 s. a. bei diesen. — Al scheidet aus einer geschmolzenen Mischung von K_2CO_3 und Na_2CO_3 Kohlenstoff ab. Dasselbe Gemisch wird durch As oder Sb nicht merkbar zersetzt. — Eine geschmolzene Mischung von reinem NaOH, reinem gefällten SiO_2 und dem wasserfreien Gemische von Na_2CO_3 und K_2CO_3 gibt bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden bei zehn SMEE-Elementen an die Kathode schwarze Massen von C ab. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 113; *J. B.* **1884**, 268). — Man reduziert Na_2CO_3 in einem dünnen, gut verschlossenen Porzellantiegel mittels Mg. Eine besondere, durch die dünnen Wände des Porzellantiegels sichtbare Lichtausstrahlung kündigt an, wann die Reduktion stattgefunden hat. T. L. PHIPSON (*Chem. N.* **93**, 119; *C.-B.* **1906** Ib, 1396).

6. *Aus Cyanverbindungen.* — Bei der Zers. des Cyans mittels des Induktionsfunkens besteht die Abscheidung fast vollständig aus amorpher Kohle. BERTHELOT. — Explodiert man ein Gemenge von Cyan und H mit einer ungenügenden Menge von O, so scheidet sich unter erheblicher Druckvermehrung C aus. W. A. BONE u. J. C. CAIN (*Chem. N.* **70**, (1894) 264; *C.-B.* **1895** I, 10). — Wird gewöhnlicher oder roter P oder gepulvertes Sb und As in geschmolzenes KCN eingetragen, so findet ein heftiges Auf-

schäumen statt, und beim Auflösen der M. hinterbleibt C. Ebenso scheidet Na, auf geschmolzenes KCN geworfen, eine ganz minimale Menge von C ab. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367).

7. *Aus* CS_2. — Die beim Durchleiten von Dämpfen von CS_2 durch ein glühendes Porzellanrohr in Form des letzteren sich absetzende Kohle ist metallglänzend, klingend, dehnt sich beim Erwärmen stark aus und leitet Elektrizität und Wärme gut. Ebenso verhält sich in Dampf von CS_2, A., CH_3OH usw. stark geglühte Holzkohle. SIDOT (*Compt. rend.* **70**, 605; *Ber.* **3**, 326; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 193; *Instit.* **38**, 40; *Dingl.* **196**, 472; *Z. Chem.* [2] **6**, 307; *C.-B.* **1870**, 243; *J. B.* **1870**, 287). — CS_2 wird durch Eintauchen eines spiralförmig mit Zinnfolie umwundenen Platin- oder Goldbleches in der Weise zers., daß sich SnS und ein Absatz von kristallinischem C bilden. LIONNET (*Compt. rend.* **63**, 213; *J. B.* **1866**, 111).

8. *Aus* CCl_4. — Beim Überleiten von CCl_4 über erhitztes Na, welches sich auf einer Schicht von CaO befindet, entsteht C, der frei von jeder Spur H ist. S. PORCHER (*Chem. N.* **44**, 203; *J. B.* **1881**, 198). — Ein sechs Monate lang durch eine alkohol. Lsg. von CCl_4 geleiteter schwacher elektrischer Strom erzeugte auf dem als Kathode dienenden Pt (Anode von Cu) einen bräunlichen, warzenförmigen, einzelne glänzende Flächen zeigenden Absatz, der fast so hart war wie die im elektrischen Flammenbogen verflüchtigte Kohle. DESPRETZ.

b) *Reinigung.* — Zur Herstellung möglichst reiner Kohle erhitzt man Kokosnußschalen einige Stunden stark in verschlossenen Thontiegeln, kocht 5 bis 6 Stunden mit HNO_3, wäscht einige Tage bis zur fast vollständig neutralen Rk., trocknet an der Luft, zerkleinert und siebt die Stücke von 1 bis 3 mm Durchmesser aus. Diese trocknet man im Exsikkator über H_2SO_4, dann über P_2O_5, erhitzt zur Rotglut im geschlossenen Platintiegel und läßt über P_2O_5 erkalten. Die Erhitzung des Platintiegels erfolgt in einer Muffel in oxydierender Atm., um die Absorption von H oder anderen reduzierenden Gasen zu vermeiden. So dargestellte Kohle enthielt noch 0.15% bis 0.25% Feuchtigkeit und etwa 0.2% Asche. D. AVERY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 255; *C.-B.* **1908** II, 580). — Zur Gewinnung von reiner Tierkohle aus Beinschwarz kocht man die gemahlene Kohle mit einer 4- bis 5%igen Lsg. von Na_2CO_3, dann mit W., behandelt sie hierauf wiederholt mit HCl bis zur völligen Entfernung von Calciumphosphat und wäscht schließlich mit W. bis zum Aufhören der sauren Reaktion. GRÖGER (*Dingl.* **206**, 472; *J. B.* **1872**, 1026). — Verf. zum Waschen und Reinigen von Tier-, Knochen- und Holzkohle: GIUSEPPE BANFI (*D. R.-P.* 168034 (1904); *C.-B.* **1906** Ib, 1302); GUSTAV HOPPE (*D. R.-P.* 195188 (1906); *C.-B.* **1908** I, 1105). — S. a. M. TAKAHASHI (*Pharm. C.-H.* **47**, 707; *C.-B.* **1906** IIa, 1080).

c) *Kolloider C.* — 1. Das Hydroxylion wirkt suspendierend auf Kohle; die Wirkung hat ein Maximum; dasselbe gilt von Pikrinsäure. Die Suspensionen werden durch Elektrolyse gefällt. H. FREUNDLICH (*Z. physik. Chem.* **57**, (1906) 468; *C.-B.* **1907** Ia, 441). S. a. W. R. WHITNEY u. A. STRAW (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 320; *C.-B.* **1907** Ib, 1793). — 2. Durch elektrische Zerstäubung läßt sich ein Isobutylalkosol des C darstellen. THE SVEDBERG (*Ber.* **39**, 1713; *C.-B.* **1906** Ia, 82).

II. Graphit. a) *Bildung und Darstellung.* α) *Natürlicher* (*Reißblei, Wasserblei, Plumbago*). *Ansichten über die natürliche Bildung.* — Vgl. die Handbücher der Mineralogie und Geologie, sowie besonders: L. GRUHER (*Compt. rend.* **73**, 28; *Z. Chem.* [2] **7**, 347; *C.-B.* **1871**, 524; *Dingl.* **202**, 160; *Instit.* **39**, 12; *J. B.* **1871**, 266); BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 494; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 237; *J. B.* **1871**, 267); M. JUNGCK (*Compt. rend.* **82**, 440; *J. B.* **1876**, 212); L. FOURQUIGNON (*Compt. rend.* **91**, 817; *J. B.* **1880**, 1253); R. BECK u. W. LUZI (*Ber.* **24**, 1884; *J. B.* **1891**, 451; *C.-B.* **1891** II, 562); W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 308); E. WEINSCHENK (*Der Graphit, seine wichtigsten Vorkommnisse und seine Bedeutung, Hamburg* **1898**; *Zur Kenntnis der Graphitlagerstätten, München* **1900**; *Z. prakt. Geol.* **11**, 16; *C.-B.* **1903** I, 665); M. DIERSCHE (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **48**, (1898) 231; *C.-B.* **1899** I, 1046); L. JATSCHEWSKI (*N. Jahrb. Miner.* **1901** II, 74; *C.-B.* **1901** II, 500); J. L. BARVÍŘ (*Geol. C.-B.* **1**, 584; *C.-B.* **1901** II, 948) und F. KRETSCHMER (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **50**, 455; *C.-B.* **1902** II, 910).

β) *Künstlicher.* — 1. Der aus seinen Verbb. mit S, Cl, J, Bor und vielleicht mit O austretende C zeigt das Bestreben, Graphit zu bilden.

Die bei der Einw. von P auf Na_2CO_3, durch Erhitzen von C_2H_5J in einer rotglühenden Röhre abgeschiedenen und die beim Erhitzen von CS_2 entstehenden Prodd. sind Gemenge von Graphit und amorphem Kohlenstoff. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 240). — 2. Bei genügend hoher Temp. gehen sämtliche Modifikationen des C in Graphit über. H. Moissan (*Compt. rend.* **119**, (1894) 976; *Ber.* **28**, Ref. 8; *C.-B.* **1895** I, 355); Ch. Street (*Monit. scient.* [4] **9** II, 623; *C.-B.* **1895** II, 850). Diamant und amorphe Kohle werden beim elektrischen Glühen in Graphit umgewandelt. Vermutlich ist diese Umwandlung weniger durch den hohen Hitzegrad als durch die gleichzeitige Einw. der Elektrizität bedingt. Berthelot. — Gaskohle erweicht in dem von 24 Bunsen-Elementen gelieferten Flammenbogen und verwandelt sich in Graphit. Bettendorf (*Arch. Pharm.* [2] **144**, 79; *J. B.* **1870**, 287). — Diamant verwandelt sich unter der Einw. von Induktionsströmen in der Luftleere oberflächlich in Graphit. W. Crookes (*Chem. N.* **74**, 39; *C.-B.* **1896** II, 528); H. Moissan (*Compt. rend.* **124**, 653; *C.-B.* **1897** I, 900). — Man läßt auf Kohle gleichzeitig einen schwach gespannten Heizstrom in Form von Gleichstrom oder Wechselstrom von geringer Wechselzahl (etwa 25 bis 100 Wechsel in der Sekunde) und einen hohen Wechselstrom von hoher Wechselzahl (mindestens 50000 Wechsel in der Sekunde) einwirken. Jede Stromart wird durch eine besondere Leitung dem zu behandelnden Kohlestück zugeführt. J. Rudolphs u. J. Härdén (*D. R.-P.* 123692 (1900); *C.-B.* **1901** II, 747). — Elektrische Öfen zur Verwandlung von Kohle in Graphit: Ch. Street (*Monit. scient.* [4] **9** II, 623; *C.-B.* **1895** II, 850). — Über die B. von Graphit bei Abscheidung von Kohle aus ihren Verbb. oder durch Umwandlung von Diamant und amorphem C vgl. a. noch bei diesen. — 3. Man feuchtet ein fein zusammengeriebenes Gemenge von ungefähr 1 T. Kaliglas, $^1/_2$ T. Flußspat und etwas Ruß (so viel, daß dadurch die ganze M. mäusegrau wird) mit etwas W. an, drückt sie in einem mit gut schließendem Deckel versehenen Porzellantiegel fest zusammen und erhitzt sie unter einer thönernen Kappe ungefähr $^3/_4$ Stunden vor dem Gebläse. Nach langsamem Abkühlen findet man in der Schmelze eine kleine Menge von schwarzen, vollkommen lichtundurchlässigen, sehr scharfkantigen und überhaupt wohlausgebildeten hexagonalen Tafeln von typischen Graphitkristallen. Auch beim Zusammenschmelzen eines mit W. angefeuchteten Gemenges von 6 g eisenfreiem Natronglas, 3.5 g farblosem Flußspat und Gasruß gelingt die Erzeugung von Graphitkristallen. W. Luzi (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 308). — 4. Das im Hochofen mit C überladene Gußeisen scheidet beim Erstarren einen Teil des gelösten C in metallglänzenden Graphitblättchen aus. Der Graphit im Fe usw. bildet sich durch Zers. von Cyan-Verbb. R. Wagner (*Polyt. C.-B.* **1870**, 1221; *C.-B.* **1870**, 606; *J. B.* **1870**, 1110). — Der Graphit tritt nicht allein als Hochofenprod. auf, sondern bildet sich auch, wenn fl. Ferrosilikat, z. B. Schlacke der Puddlings-Frischöfen, mit Steinkohlenklein von fetter Kohle in Berührung kommt. Schafhäutl (*J. prakt. Chem.* **76**, 257; *Dingl.* **153**, 349; *J. B.* **1859**, 208). — Künstliche B. von Graphit, namentlich in Hochöfen: K. C. von Leonhard (*N. Jahrb. Miner.* **1856**, 398; *J. B.* **1856**, 829). — Über die Graphitansammlungen in Hochofengestellen: B. Osann (*St. u. Eisen* **27**, 1491; *C.-B.* **1907** IIb, 1942). — 5. Aus einem Gemische von Fe und C erhält man bei 1100° und 1200° ein Gemisch von amorpher Kohle und Graphit, bei 3000° entstehen dagegen nur sehr schöne Kristalle von Graphit. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 218; *Ber.* **26**, Ref. 718; *C.-B.* **1893** I, 624). Geschmolzenes Fe verbindet sich energisch mit Diamant und gibt eine Schmelze, aus welcher sich beim Erkalten Graphit ausscheidet. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 460; *Ber.* **26**, Ref. 221; *C.-B.* **1893** I, 850). — 6. Durch Erhitzen von 2 T. Eisenfeile, 1 T. MnO_2 und 1 T. Kienruß im Tiegel auf Weißglut erhält man einen ähnlichen Graphit. Döbereiner (*Schw.* **16**, (1816) 97). — Sowohl Diamant als amorpher C lösen sich in schmelzendem MnS unter Übergang in Graphit. M. Houdard (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1230; *C.-B.* **1907** Ia, 694). — 7. Beim Überleiten von CCl_4 über schmelzendes Gußeisen wird der zuerst sich ausscheidende C vom Fe gelöst und scheidet sich, nachdem dieses damit gesättigt ist, in dem Maße, wie seine Menge zu- und die des Fe abnimmt, in hexagonalen Blättchen ab, irisierend und glänzender als anderer

künstlicher Graphit. Metalle, welche (wie Al, Na und Zn) den C zu lösen vermögen, scheiden bei gleicher Behandlung amorphen C ab. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, (1857) 72; *J. B.* **1856**, 350). — 8. Man schmilzt im elektrischen Bogen ungefähr 200 g Pt im Kohletiegel (wobei Pt außerdem nach wenigen Minuten abdestilliert und sich in Tröpfchen an den kälteren Teilen der Elektroden kondensiert), läßt das fl. Pt sich einige Augenblicke bei der hohen Temp. mit C sättigen und behandelt nach dem Abkühlen das gekohlte Pt, aus dem der überschüssige C in Form von Graphit auskristallisiert, mit Königswasser. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *Ber.* **26**, Ref. 305; *C.-B.* **1893** I, 852; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, 837; *C.-B.* **1894** II, 608). Ebenso verhalten sich Rh, Pd und Iridium. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **123**, 16; *Ber.* **29**, Ref. 617; *C.-B.* **1896** II, 416; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 467). — 9. Erhitzt man CaC_2 in einem ausgehöhlten Kalkblock im elektrischen Ofen auf hohe Tempp. und zers. das durch tropfenweise hinzutretendes W. entwickelte C_2H_2 direkt durch den elektrischen Flammenbogen, so findet man im Rückstande neben Diamanten auch Graphit. G. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **117**, 164; *Ber.* **26**, Ref. 694; *C.-B.* **1893** II, 351). Man erhitzt C_2H_2 in einem geschlossenen Apparat mit der entsprechenden Menge einer wss. Lsg. von H_2O_2 auf etwa 150° und unter etwa 5 Atm. Druck. Es bilden sich Graphit und W., die durch Filtration von einander getrennt werden. Die Umsetzung erfolgt nach: $C_2H_2 + H_2O_2 = C_2 + 2H_2O$. An Stelle des C_2H_2 läßt sich auch ein Karbid verwenden; in diesem Falle wird nach beendeter Rk. das gebildete $Ca(OH)_2$ mittels HCl aus dem Graphit entfernt. F. J. BERGMANN (*D. R.-P.* 96427 (1897); *C.-B.* **1898** I, 1182). Während die Zersetzungstemp. des reinen C_2H_2 bei 780° liegt, erfolgt der Zerfall nach: $C_2H_2 = 2C + H_2$ bei Ggw. von Kupferpulver bereits bei eben beginnender Rotglut (400° bis 500°); das Cu bedeckt sich mit kleinen, aber äußerst lebhaft glänzenden Kristallen von Graphit. Bemerkenswert ist, daß die B. des Graphits hier bei einer relativ niedrigen Temp. verläuft. H. ERDMANN u. P. KÖTHNER (*Z. anorg. Chem.* **18**, 48; *C.-B.* **1898** II, 1006). — 10. Man zersetzt Karbide bzw. karbidhaltige Verbb. durch Erhitzen im elektrischen Ofen. E. G. ACHESON (*Am. Pat.* 568323 (1896)). Da der bei der Darst. von Karborund (SiC_2) entstehende Graphit, sobald er den Kohlenzylinder umgibt, die Form des Karborunds hat, scheint Graphit nicht aus reiner amorpher Kohle, sondern nur durch Zers. von Karbiden zu entstehen. Im Inneren des Kohlenzylinders bildet sich Graphit nur dann, wenn der Zylinder aus unreinem Koks bereitet ist, welcher in Form von Erden usw. Material zur B. von Karbid enthält. Koks aus Petroleumrückständen, der ziemlich rein ist, bildet keinen Graphit. E. G. ACHESON (*Elektrochem. Z.* **6**, 226; *C.-B.* **1900** I, 501). Nach dem ACHESON'schen Verf. kann eine große Anzahl verschiedener Varietäten des Graphits dargestellt werden. F. A. J. FITZGERALD (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 444; *C.-B.* **1901** II, 241; *J. Franklin Inst.* **154**, (1901) 321; *C.-B.* **1903** I, 6). S. a. O. MÜHLHÄUSER (*Chem. Ztg.* **26**, 336 u. 807; *C.-B.* **1902** I, 1150; **1902** II, 862); E. G. ACHESON (*Chem. Ztg.* **26**, 641; *C.-B.* **1902** II, 549); K. PIETRUSKY (*Chem. Ztschr.* **2**, (1902) 1 u. 201; *C.-B.* **1903** I, 367) und H. DITZ (*Chem. Ztg.* **28**, 167; *C.-B.* **1904** I, 1181). — 11. Man erhitzt die Karbide des Ca, Ba und Sr und anderer Elemente in einem Strome von CO oder CO_2. Die Ausbeute ist theoretisch. A. FRANK (*D. R.-P.* 112416 (1899); *C.-B.* **1900** I, 827; *Z. angew. Chem.* **18**, 1733; *C.-B.* **1905** II, 1843). Die Darst. von Graphit gelingt auch, wenn man an Stelle von CO oder CO_2 auf Metallkarbide bei ausreichenden hohen Tempp. Cl, Br, J, N, P, As, Halogenwasserstoff, H_2S, NH_3, PH_3, AsH_3, organische Halogen-, Schwefel- oder Stickstoff-Verbb. oder reduzierbare Verbb. der Alkalien, Erdalkalien und Erden einwirken läßt. A. FRANK (*D. R.-P.* 174846 (1904); *C.-B.* **1906** IIa, 1092). S. auch ED. DONATH (*St. u. Eisen* **26**, 1249; *C.-B.* **1906** IIb, 1585). — 12. Werden Hydroxylderivate des Naphtalins zur Umwandlung in Amidoverbb. mit konz. NH_3 in eisernen Röhrenautoklaven auf 250° bis 300° erhitzt, so scheiden sich aus der wss. Lsg. fast regelmäßig, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, Graphitkriställchen aus. H. ERDMANN (*Ann.* **247**, (1888) 307). Da diese Graphitkristalle sich immer nur an der Kupferdichtung des Autoklaven vorfinden, ist die B. des Graphits der katalytischen Wrkg. des Cu auf die aromatischen Verbb. zuzuschreiben. H. ERDMANN u.

P. Köthner. — 13. Läßt man reines und trocknes Cyan langsam durch eine rotglühende Porzellanröhre streichen, so wird das Gas nur sehr unvollständig in C und N zersetzt. Etwas lebhafter ist die Zers. bei Weißglut (nahe dem Erweichungspunkt des Porzellans). Die Oberfläche bedeckt sich in diesem Falle mit einer schwach glänzenden, grauschwarz gefärbten, fast metallisch glänzenden Schicht von graphitähnlichem C. Wenn man in die Röhre ein langes Schiffchen aus Retortenkohle einführt, das an seiner ganzen Oberfläche mit etwas Kryolith bepudert ist, so wird die Zers. des Cyans vollständig, selbst bei Rotglut und sehr schnellem Gasstrome, und das Lumen der Röhre verstopft sich mit einem voluminösen Nd. von C, während reiner N austritt. Ein ähnlicher C wird auch erhalten, wenn man in die Mitte des Schiffchens ein Stückchen Al legt. P. u. L. Schützenberger (*Compt. rend.* **111**, (1890) 774; *Ber.* **24**, (1891) Ref. 2; *C.-B.* **1891** I, 132). — 14. Die schwarze Substanz, welche sich aus HCN beim Stehen abscheidet (Azulmsäure), enthält Graphit, der nach dem Auswaschen mit verd. HNO_3 und W. deutlich hervortritt. R. Wagner (*Techn. J. B.* **1869**, 230; *Polyt. C.-B.* **1870**, 1221; *C.-B.* **1870**, 606; *J. B.* **1870**, 1110). — 15. Der im sogenannten diamantförmigen Bor von H. Sainte-Claire Deville und Wöhler (vgl. S. 392) zu einigen Prozenten (und zwar nach ihrer Ansicht wahrscheinlich als diamantartiger C) enthaltene C bleibt nach dem Behandeln der Bordiamanten mit Cl bei Rotglut als amorpher, bei starker Weißglut als kristallinischer Graphit zurück. Berthelot. Einen für Graphit auffallenden Glanz und Formen, die wegen ungleichmäßiger Ausbildung der Spitzen bei oberflächlicher Beobachtung an Oktaeder erinnern konnten, zeigten bisweilen die bei Einw. von Cl auf Bordiamanten verflüchtigten Kristalle; doch bestanden sie, ebenso wie die verflüchtigte Kohle von Despretz und die im elektrischen Flammenbogen umgewandelten Diamanten Jacquelains, aus Graphit; letzterer bildet sich bei elektrischer Erhitzung von Kohle nur am negativen Pole, während am positiven sich höchstens Spuren davon finden; zur Graphitbildung ist Verflüchtigung der Kohle nicht erforderlich; auch bei bloßer Erweichung findet sie am negativen Pole statt. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 240). — 16. Beim Glühen des Abdampfrückstandes der Sodamutterlaugen mit $NaNO_3$, besonders, wenn die Menge des letzteren zur völligen Oxydation aller Bestandteile unzureichend ist, bildet sich aus den darin enthaltenen Cyanverbb. Graphit, der an der Oberfläche der Schmelze sich ausscheidet. Pauli (*Phil. Mag.* [4] **21**, 541; *Dingl.* **161**, 129; *Chem. N.* **4**, 73; *Z. Chem.* **1861**, 373; *J. B.* **1861**, 106). Der Gehalt an Fe_2O_3 deutet darauf hin, daß der Graphit nicht dadurch entsteht, daß die NaCN-Verbb. durch den O der Luft in NaOH, N und Graphit zerfallen, sondern dadurch, daß NaCN und $Na_4Fe(CN)_6$ zunächst durch den O der Luft in CO, N und NaOH neben Fe-Verbb. zerlegt werden, gleichzeitig das als Doppelverb. gelöste FeS oxydiert wird und nun CO auf Fe_3O_4 in der Art wirkt, daß C in Form von Graphit abgeschieden und das FeO in Fe_2O_3 übergeführt wird. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß früher, als die Rohlauge mittels KNO_3 oxydiert wurde, keine B. von Graphit beobachtet werden konnte. Joh. Stingl (*Ber.* **6**, 391; *Chem. N.* **27**, 264; *Dingl.* **208**, 225; *J. B.* **1873**, 240). Der Graphit bildet sich wahrscheinlich aus den gußeisernen Schmelzkesseln, in welchen der Prozeß sich vollzieht. W. Thalheim (*Chem. Ind.* **1880**, 52; *J. B.* **1880**, 1280). — 17. Wenn man in einem Strome von Leuchtgas zwischen Platinelektroden Induktionsfunken überspringen läßt, beobachtet man die B. dünner Fäden von dichter Graphitkohle. H. N. Warren (*Chem. N.* **55**, 124; *J. B.* **1887**, 2678). Vgl. a. S. 479. Verf. zur Entfernung des Graphits aus Gasretorten: A. Roedel (*D. R.-P.* 93313 (1896); *C.-B.* **1897** II, 923).

γ) *Graphit und Graphitit.* (Siehe S. 478.) — Zum Graphit gehören die natürlichen Graphite von Ticonderoga (New York), Pfaffenreuth, Ceylon, Norwegen, Buckingham, Quebeck, Kanada, Bamle (Norwegen), Marbach (Niederösterreich), Argenteuil (Kanada), Spanien, Massachuse Amity (New York), Greenville (Ontario), Skutterud (Norwegen). — Zu den Graphititen sind zu zählen die von Passau, Sibirien, Colfax-County (Neu-Mexiko), Burkhardswalde (Sachsen), Idar, vom Fichtelgebirge, Altstadt (Mähren), Storgård (Finnland), Irkutsk (Sibirien),

Karsok (Omesnak-Fjord, Grönland), Wake County (Nordcarolina), Takaschimiza (Kreis Fuen, Provinz Etschin, Japan), Levigliani (Apenninen), Diedelkopf (Tirol). W. Luzi (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307; *Ber.* **25**, 216; *C.-B.* **1892** I, 426). — Die natürlich vorkommenden Graphite können in *aufblähende* und *nicht aufblähende* eingeteilt werden. Erstere scheinen aus Schmelzflüssen, besonders Metallbädern, letztere durch Einw. hoher Tempp. auf amorphe Kohle entstanden zu sein. Es blähen auf die Graphite von Ceylon, Ticonderoga, Greenville und Mugran (Böhmen), dagegen blähen nicht auf Graphite von Omesnak (Grönland), Scharzbach (Böhmen) und South (Australien). H. Moissan (*Compt. rend.* **121**, 540; *Ber.* **28**, Ref. 900; *C.-B.* **1895** II, 1014). — Graphite aus Gußeisen und aus dem elektrischen Bogen zeigen keine Blähung nach der Behandlung mit HNO_3, wohl aber der Graphit in der blauen Erde vom Kap. Man kann diese Varietät des Graphits willkürlich erzeugen; kühlt man nämlich geschmolzenes Gußeisen schnell in W. ab, so erhält man auf der Oberfläche der Masse und in geringer Tiefe derselben Graphit und Graphitit; am besten wendet man aber Pt an. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 608; *Ber.* **26**, Ref. 305; *C.-B.* **1893** I, 852). S. a. W. Luzi (*Ber.* **26**, 1412; *C.-B.* **1893** II, 387) und H. Moissan (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 948; *C.-B.* **1894** I, 268). — Auch der durch Auflösen von C in geschmolzenem Rh, Pd und Jr erhaltene Graphit bläht sich auf. H. Moissan (*Compt. rend.* **123**, 16; *Ber.* **29**, Ref. 617; *C.-B.* **1896** II, 416). — Zu den aufblähenden gehört außer dem der blauen Erde vom Kap auch noch der Graphit des gediegenen Eisens von Ovifak. Die Graphite, welche durch Erhitzen im elektrischen Ofen gewonnen werden, blähen sich nicht auf, wohl aber diejenigen, welche bei hohen Tempp. von schm. Metallen ausgeschieden werden. Besonders leicht sich aufblähenden Graphit erhält man, wenn man Pt im elektrischen Ofen im Kohletiegel kurze Zeit bis zum Aufwallen erhitzt. Die Ursache des Aufblähens beruht auf dem plötzlichen Entweichen von Gasen. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 466). — Die Graphite sind gewöhnlich dünntafelig und stark aufgeblättert, während die Graphitite meist kompakte Linsen winziger Individuen darstellen. Hiernach liegt die Vermutung nahe, daß die sogenannten Graphite kapillar auf Spaltrissen viel von der Fl. aufsaugen, und daß dann durch ihre Zers. und die Verdampfung der Fl. die Möglichkeit gegeben wird, die feinen Fasern des weichen Materials energisch aufzublähen. Es liegt also keine Atomgruppierung vor, sondern nur eine verschieden kompakte Beschaffenheit. Die Tatsache, daß durch Zers. einer Verb. von C oder durch Konz. von dampfförmigem C entstehender Graphit sich nicht aufbläht, aber durch Lösen in einem geschmolzenen oder erweichenden Metalle leicht in sich aufblähenden umgewandelt werden kann, erklärt sich in der gleichen Weise, indem der Graphit bei den ersten Prozessen winzige Individuen bildet oder kompakt erscheint, aus schmelzflüssigem Metall aber sich großblättrig ausscheidet. E. Weinschenck (*Z. Kryst.* **28**, 291; *C.-B.* **1897** II, 374). S. dagegen L. Jaczewsky (*Z. Kryst.* **38**, 197; *C.-B.* **1903** II, 1084). Vgl. a. S. 478.

δ) *Kolloider Graphit.* — 1. Man mengt Graphit mit 3% bis 6% seines Gew. an Tannin in wss. Lsg. und rührt das Ganze lange Zeit durch. Es empfiehlt sich, natürliches W. mit Zusatz von ein wenig NH_3 zu verwenden, weil das darin enthaltene CO_2 die Ausflockung verhindert. E. G. Acheson (*J. Franklin Inst.* **164**, (1907) 375; *C.-B.* **1908** I, 210). Außer tanninhaltigen Lsgg. (Galläpfel, Teeblätter, Catechu, Sumach, Tannenrinde, Eichenrinde und viele andere Rinden, Blätter, Nüsse, Hölzer oder Stoffe, die Rk. wie das Tannin zeigen) kann man auch einen Extrakt von Stroh verwenden. E. G. Acheson (*D. R.-P.* 191840 (1907); *C.-B.* **1908** I, 580). — 2. Auch in Öl kann Graphit auf diese Weise suspendiert werden. E. G. Acheson (*J. Franklin Inst.* **164**, (1907) 375; *C.-B.* **1908** I, 210).

b) *Reinigung.* 1. *In der Technik.* — Man behandelt die sehr fein zerkleinerten Graphite wiederholt mit schmelzendem Alkali, Königswasser und HFl. Ceylongraphit gab nach einmaliger Reinigung noch 0.42% unverbrennlichen Rückstand, nach zweimaligem Behandeln 0.12%; böhmischer und steirischer Raffinadegraphit, die nach dem Zerreiben ein sehr zartes Pulver darstellen, unwägbare Spuren von unverbrennlichen weißen Flocken. J. Stingl (*Ber.* **6**, 391; *Chem. N.* **27**, 264; *Dingl.* **208**, 225; *J. B.* **1873**, 240). — Man mischt den unreinen Graphit innig mit 1% bis 10% einer organischen Substanz und erhitzt ihn dann mit W. zum lebhaften Kochen. Der Graphit steigt in die Höhe und kann abgeschöpft werden. Bedingung hierbei ist, daß die organische Substanz, wenn fl., mit W. nicht mischbar ist, wenn fest, von W. nicht benetzt wird. Vorzugsweise eignen sich alle Fette des Tier- und Pflanzenreichs, alle ätherischen Öle, alle Harze des Pflanzen- und Mineralreiches, Kautschukkörper, Petroleum, Paraffin, Benzin, Fuselöl, Bienen- und Pflanzenwachs, Ozokerit usw. dazu. Gebr. Bessel (*D. R.-P.* 42, (1877); *Ber.* **11**, (1879) 260). Man rührt den Graphit mit diesen organischen Substanzen in warmem W. von 30° bis 40° an und erzeugt

dann in der M. einen Gasstrom, hauptsächlich in der Art, daß man der Mischung Karbonate, z. B. Kreide oder Metalle, die mit verd. Säuren H entwickeln, zusetzt und die verd. Säure einfließen läßt. GEBR. BESSEL (*D. R.-P.* 39369 (1886); *Ber.* **20**, (1887) Ref. 349). — Um bei der Zerkleinerung des Rohgraphits die natürliche Größe der Graphitblättchen möglichst zu erhalten und dadurch aus dem Graphitgneiß des bayerischen Waldes ein dem Ceylongraphit möglichst ebenbürtiges Prod. zu gewinnen, wird die Zerkleinerung bei Gegenwart von Mineralöl (Petroleum) und W. vorgenommen, während die darauf folgende Scheidung von den akzessorischen Gemengteilen zunächst unter Zugabe einer größeren Menge von W. und Öl in einer intermittierend arbeitenden Scheidetrommel unter öfterer Wiederholung der Auswaschung und dann in einem mit Drahtnetz versehenen Wasserbehälter stattfindet, und schließlich die Trennung des Graphits von dem Öl, in welchem er sich, vom W. geschieden, angesammelt hat, in einem in fließendem W. hängenden Filtersack oder Drahtgewebekorb erfolgt. H. PUTZ (*D. R.-P.* 154516 (1901); *C.-B.* **1904** II, 924). — Zur schnelleren Aufbereitung des rohen Graphits wird ein Wasserstrom von oben nach unten durch den mit einem Siebe versehenen Scheidebehälter hindurchgeleitet, während dicht über dem Siebe ein Rührwerk arbeitet, um die M. in innige Berührung mit dem W. zu bringen. Der Wasserstrom führt infolgedessen die Gangart nach unten durch das Sieb hindurch, während der reine Graphit und das Öl oberhalb des Siebes durch das Rührwerk in dem W. schwebend erhalten werden, bis die gesamte Gangart durch das Sieb abgeführt ist. Schließlich wird die über dem Siebe befindliche, nur noch aus Öl und reinem Graphit bestehende M. zwecks Abtrennung des letzteren herausgenommen. J. DOUGLAS DARLING (*D. R.-P.* 168401 (1904); *C.-B.* **1906** Ib, 1299). — Der Graphit wird mit konz. HNO_3 befeuchtet und in starkem Feuer geglüht. Die unter Aufblähen entstehenden wurmähnlichen Gebilde werden in W. zerrührt, wobei die Beimengungen und Verunreinigungen sich teils zu Boden setzen, teils lösen, während der aufgeblähte Graphit so leicht ist, daß er auf dem W. schwimmt. Darauf wird er abgeschöpft und getrocknet. W. LUZI (*D. R.-P.* 66804 (1891); *C.-B.* **1893** I, 633). — Roher Graphit wird nacheinander mit H_2SO_4 und Alkalilauge, am besten unter Druck, behandelt. Die H_2SO_4 zersetzt die Silikate unter B. unl. Sulfate, während die darauf am besten durch Erhitzen im Autoklaven erfolgende Behandlung mit NaOH die bereits ll. gemachte SiO_2 und andere Verunreinigungen löst. H. LANGBEIN (*D. R.-P.* 109533 (1898); *C.-B.* **1900** II, 227). — Wenn es sich um die Reinigung von Graphitsorten handelt, welche schwer zersetzbare Silikate (wie Glimmer) enthalten, reibt man den gepulverten Graphit zunächst mit der ber. Menge NH_4Fl zusammen und trägt dieses Gemenge dann in konz. H_2SO_4 ein. Der dabei entstehende HFl zersetzt die Silikate unter B. von $SiFl_4$. Letzteres wird in wss. NH_3 geleitet und so NH_4Fl zurückerhalten. Den Graphit trennt man nach beendeter Rk. von dem Gemische von H_2SO_4 und Sulfaten, wäscht ihn aus und unterwirft ihn der Nachbehandlung mit Alkalilauge, da er sonst stets fluorhaltig bleibt. Bei der heftigen Rk. des HFl im Entstehungszustande bilden sich nämlich anscheinend Kohlenstofffluoride, denn der ausgewaschene, aschefreie Graphit enthält stets Fl fest gebunden und gibt es erst durch Auskochen mit Lsgg. von Ätzalkalien oder Alkalikarbonaten ab. H. LANGBEIN (*D. R.-P.* 125304 (1900); *C.-B.* **1901** II, 1134). Bei der Behandlung von unreinem Graphit mit HFl entstehen die unl. Fluoride der im Graphit vorhandenen Beimengungen ($AlFl_3$, $CaFl_2$ und $MgFl_2$, sowie Alkalisilikofluoride). Zu ihrer Entfernung wird mit Alkalibisulfaten (insbesondere $NaHSO_4$) ausgeschmolzen, welche hierbei in Sulfate verwandelt werden und durch Auslaugen gleichzeitig mit den in Lsg. gegangenen Verunreinigungen entfernt und gewonnen werden können. Die sonst gebräuchliche Behandlung mit H_2SO_4 bietet diese Vorteile nicht. GEBR. DOUGLAS (*D. R.-P.* 119592 (1899); *C.-B.* **1901** I, 865). — Sowohl bei der nassen als auch bei der trockenen Aufbereitung des blättrig-kristallinischen Graphits ist der vorhandene Thon hinderlich. Man entfernt ihn vor der Trennung des blättrigen vom körnigen Graphit durch schonende Behandlung des Rohgutes bei Gegenwart von W., etwa in einem Kollergang u. dgl., so daß die thonige Zwischensubstanz W. aufnimmt und das Gut zerteilt und aufgeschwemmt wird. Die Trennung des aufgeschwemmten losgelösten Thons von den körnigen und blättrigen Mineralien erfolgt durch Siebe, worauf die Abscheidung der körnigen Mineralien von dem blättrigen Graphit auf trockenem oder nassem Wege vorgenommen wird. H. PUTZ (*D. R.-P.* 198576 (1906); *C.-B.* **1908** I, 2068). S. a. H. PUTZ (*J. B. Naturhistor. Ver. Passau für 1883 bis 1885*; *J. B.* **1885**, 2069).

2. *Im Laboratorium.* — Um sowohl den Hochofengraphit wie auch den natürlichen von Fe und Erden zu befreien, glüht man sein Pulver mit KOH, wäscht dann mit W. aus, kocht mit Königswasser und läßt nach dem erneuten Auswaschen und darauf folgenden Trocknen bei Weißglut einen Strom von trockenem Cl 18 Stunden lang einwirken. Hierdurch werden noch $FeCl_3$ und $SiCl_4$ verflüchtigt. In diesem Zustande ist der Graphit frei von H und hinterläßt beim Verbrennen nur zuweilen eine Spur von Kieselsäure. DUMAS u. STAS. — So gereinigter Graphit von Ceylon hinterließ beim Verbrennen

0.5% Kieselsäure. Erdmann u. Marchand. — Döbereiner reinigt den nach (6) dargestellten Graphit durch Auskochen mit HNO_3, doch enthält er dann noch Eisen. Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **4**, (1817) 69). — Auch durch HFl läßt sich dem Graphit SiO_2 entziehen. Schafhäutl (*J. prakt. Chem.* **19**, (1841) 159; **20**, (1841) 465; **21**, (1841) 129; **76**, 257; *Dingl.* **153**, 349; *J. B.* **1859**, 208). — Durch Erhitzen mit $^1/_{14}$ T. $KClO_3$ und dem doppelten Gew. konz. H_2SO_4 nebst etwas NaFl, oder besser durch Kochen mit Säuren und nachheriges Schmelzen mit KOH im Silbertiegel erhält man den Graphit fast vollständig rein mit einem Gehalte von 99.96% Kohlenstoff. Brodie (*Ann. Chim. Phys.* [3] **45**, 351; *Ann.* **97**, 128; *J. B.* **1855**, 297). — Glühen mit dem vierfachen Gew. K_2CO_3 und Na_2CO_3 und Auslaugen der M. mit W., HCl und KOH entfernt den Aschengehalt vollständig. Löwe (*J. prakt. Chem.* **66**, 186; *J. B.* **1855**, 296). Gottschalk (*J. prakt. Chem.* **95**, (1865) 326) konnte erst durch dreimal wiederholtes Schmelzen und Waschen mit W. und HCl das SiO_2 ganz entfernen. — Cl. Winkler (*J. prakt. Chem.* **98**, 343; *Z. Chem.* [2] **2**, 666; *C.-B.* **1866**, 846; *J. B.* **1866**, 111) glüht fein gepulverten Graphit mit dem gleichen bis doppelten Gew. einer Mischung aus gleichen Teilen S und Na_2CO_3 gelinde bis zum Verschwinden der Schwefelflamme, wäscht mit W. durch Dekantieren, zieht mit verd. HCl das Fe und, nach vorhergehendem Waschen mit wss. NH_4Cl, durch Kochen mit NaOH Kieselsäure aus, wäscht und glüht den fein verteilten Graphit im bedeckten Tiegel. — Um den gesamten H zu entfernen, muß man Graphit mindestens 4 bis 5 Stunden in Cl auf Rotglut erhitzen. Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 450; *J. B.* **1866**, 22). — Wenn man Gußeisen, welches mit Graphitblättchen durchsetzt ist, in Königswasser löst, so bleiben diese neben gallertartiger SiO_2 zurück; entfernt man letztere durch Lösen in KOH und öfteres Auskochen mit W., so hinterbleibt ein Graphit, welcher beim Verbrennen 2.6% Asche liefert. Schmilzt man solches Gußeisen im Tiegel, so läuft das Fe ab, und man kann die Graphitblättchen von noch anhängendem Fe durch Pulvern und Behandeln mit dem Magneten, also ohne Einw. einer Säure, fast vollständig befreien. Sefström (*Pogg.* **16**, (1829) 168). — Nach vorausgegangener Einw. von h. rauchender HNO_3 wird die gewaschene und getrocknete M. mit KOH 30 Minuten im Silbertiegel bei dunkler Rotglut geschmolzen, nach dem Erkalten mit W. aufgenommen und mit sd. HCl, D. 1.12, behandelt. Schließlich wird der Graphit gewaschen, bei Dunkelrotglut geglüht und mit 5000 kg/qcm zusammengepreßt. H. Le Chatelier u. S. Wologdine (*Compt. rend.* **146**, 49; *C.-B.* **1908** I, 1027).

Karsten untersuchte einen Hochofengraphit, D. 2.3285, der ohne Rückstand verbrannte. — Ein von Wollaston untersuchter enthielt etwas Mn; ein von Gmelin untersuchter hinterließ beim Verbrennen einen weißen Rückstand, der sich wie SiO_2 verhielt.

III. Diamant. a) *Natürlicher.* α) *Muttergestein.* — Das Muttergestein des Diamanten ist Itakolumit, J. E. Pohl; Shepard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **2**, (1846) 253; *Pogg.* **70**, (1847) 544; *J. B.* **1847/1848**, 1152); E. Döll (*Verh. geol. Reichsanst.* **1880**, 78; *Jahrb. Miner.* **1881**, Ref. I, 10; *J. B.* **1880**, 1401); E. Hussak (*Ann. Hofmus.* **6**, 113; *C.-B.* **1891** II, 871). — Das der südafrikanischen Diamanten ist eine an Magnesiasilikaten reiche (wahrscheinlich Eruptiv-)Breccie. Daubrée (*Compt. rend.* **110**, 18; *C.-B.* **1890** I, 870). — Die südafrikanische diamantführende Breccie (*blue ground*) kann im geschmolzenen Zustande den Diamanten magmatisch resorbieren. (Auftreten von unregelmäßigen Höhlungen an Diamanten.) W. Luzi (*Ber.* **25**, 2470; *C.-B.* **1892** II, 662). S. dagegen A. L. Du Toit (*Z. Kryst.* **45**, 309; *C.-B.* **1908** II, 1063). — Das jetzige diamantführende Gestein, der Kimberlit, ist viel eher eine vulkanische Breccie als ein besonderer Peridotit oder Serpentin. T. G. Bonney (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **5**, 76; *C.-B.* **1898** I, 524). — In den Newlands Mines nordwestlich von Kimberley werden gelegentlich wohlgerundete Blöcke vorgefunden, deren Gestein (Gemisch von Chromdiopsid und Granat mit spärlichen Olivineinschlüssen) zu den Eklogiten zu rechnen ist, und die neben Granaten Diamanten (z. B. auf 6 qcm fünf) eingestreut enthalten. Die Diamanten sitzen, ebenso wie in der De Beers-Mine, entweder auf den Granaten oder werden von letzteren mehr oder minder umhüllt. Der gepulverte Eklogit entspricht vollkommen dem blue ground. Der blue ground der Newlands Mines gleicht vollständig dem von anderen Minen; keinesfalls ist er das Muttergestein des Diamanten. Der „*Hard blue*" oder Kimberlit enthält Blöcke, welche offenbar durch einen längeren Transport in W. gerundet sind; er ist nicht ein eigentümlicher Peridotit, vielmehr eine wahre Breccie, die durch vulkanische Explosionen und besonders durch solfatarische Tätigkeit ihren eigentümlichen Charakter erhalten hat. Den Diamanten kommt mindestens ein paläozoisches Alter zu. T. G. Bonney (*Proc. Roy. Soc.* **65**, 223; *C.-B.* **1899** II, 591). — Die diamantführenden Granatdiopsidknollen, welche Bonney Eklogite nennt, sind intratellurische Konkretionen. Hieraus ergibt sich, daß die Diamantausscheidung in großer Teufe stattgefunden, also mit den Kohlenschmitzen und bituminösen Schiefern der Karrooformation nichts zu tun hat. R. Beck (*J. prakt. Geol.* **1899**, 417; *C.-B.* **1900** I, 367). Wahrscheinlich entstammt der Diamant mit der ihn bergenden Eruptivbreccie dem Erdinnern. Daubrée (*Compt. rend.* **110**, 18; *C.-B.*

1890 I, 870). Über die vulkanischen Vorgänge vgl. T. G. Bonney (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **5**, 76; *C.-B.* **1898** I, 524). — Das Muttergestein des Kapdiamanten ist ein serpentinisiertes Olivin- oder Hornblendegestein. E. Döll (*Verh. geol. Reichsanst.* **1880**, 78; *N. Jahrb. Miner.* **1881**, Ref. I, 10; *J. B.* **1880**, 1401). — Bis jetzt ist Diamant im östlichen Teile von Griqualand-West nur im Eklogit als ursprünglichen Bestandteil gefunden worden. A. L. Du Toit (*Z. Kryst.* **45**, 309; *C.-B.* **1908** II, 1063). — Das Muttergestein der in den Diamantfeldern von Jagersfontein gefundenen Diamanten verhält sich wie Serpentin, welcher unzersetzbare Mikrolithe von pyroxenartigem Charakter enthält. A. Knof (*N. Jahrb. Miner.* **1890** II, 97; *C.-B.* **1891** II, 873). — Als Hauptmuttergestein im Oranjefreistaat dürfte zweifellos der Harzburgit zu betrachten sein. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **21**, 21; *C.-B.* **1898** I, 1119). — Da die Diamanten von Wisconsin auf der „Kettle"-Moräne der späteren Glazialzeit liegen, sind sie vermutlich vom Eis herbeigeschafft und stammen vielleicht aus basischen Eruptivgesteinen. W. H. Hobbs (*N. Jahrb. Miner.* **1896** II, 249; *C.-B.* **1897** I, 397). — Das Muttergestein der Diamanten von Oakey Creek (nahe Inverell (Neusüdwales)) ist vielleicht fester Hornblendediabas. T. W. E. David (*Z. Kryst.* **45**, 299; *C.-B.* **1908** II, 1061). — Das Muttergestein der brasilianischen Diamanten, deren Lagerstätten eine große Verwandtschaft mit denen von Südafrika haben, dürfte sich als Urausscheidung eines eruptiven Gesteins ergeben. E. Hussak (*Z. prakt. Geol.* **14**, 1318; *C.-B.* **1906** IIb, 1866). — Die ursprüngliche Muttersubstanz ist Serpentin in der Form eines zersetzten eruptiven Peridotits. H. Carvill Lewis (*Chem. N.* **56**, 153; *J. B.* **1887**, 456). — Das Muttergestein der Diamanten im Somabulawald ist Pegmatit. H. Merensky (*Z. prakt. Geol.* **16**, 155; *C.-B.* **1908** I, 1947). — Beziehungen zwischen Diamant und Granat: J. R. Sutton (*Nat.* **75**, (1906/7) 488; *Z. Kryst.* **45**, (1908) 302; *C.-B.* **1908** II, 1061). — Vgl. auch β).

β) *Begleitende Mineralien.* — In Südafrika begleiten den Diamanten: Brauneisenstein, Achat, Chalcedon, Karneol, Jaspis, Heliotrop, seltener Opal und Granat. F. v. Hochstetter (*Verh. geol. Reichsanst.* **1871**, 353; *J. B.* **1871**, 1129). — Die Diamanten finden sich, zugleich mit Brocken von Quarzit, Granit, Thonschiefer, Granat, Turmalin, Spinell, Achat und Eisenkies, eingebettet in einen fetten Thon. J. Shaw (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **1**, 69; *J. B.* **1871**, 1129). S. a. H. B. Geinitz (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 767; *J. B.* **1871**, 1130). — Außer einem feinen Schlamme enthalten die diamantführenden Sande in Südafrika 80 Gesteins- und Mineralarten. Unter ersteren sind besonders zu nennen: Serpentine (mitunter granatführend), Granatsmaragditfels, ein umgewandelter Eklogit, Smaragditilmenitfels, Pegmatit und Talkschiefer; von den Mineralarten sind besonders zu erwähnen: Topas, Granat, Smaragdit, Bronzit, Ilmenit, Quarz, Tremolith, Asbest, Wollastonit, Vaalit, mehrere Zeolithe, Kalkspat, Hyalit, Opal, Jaspis, Achat, Eisenkies, Brauneisen und Thon. St. Meunier (*Compt. rend.* **84**, 250; *J. B.* **1877**, 1255). S. a. Daubrée (*Compt. rend.* **84**, 1124; *J. B.* **1877**, 1256). — Unter den begleitenden Mineralien herrschen Granat und Ilmenit vor, in zweiter Linie treten Quarz, Opal, Kalkspat, selten Eisenkies, ferner Bronzit, Smaragdit und Vaalit auf. J. A. Roorda Smit (*Arch. néerland.* **15**, 61; *J. B.* **1880**, 1400). — Die Begleiter des südafrikanischen Diamanten sind Diopsid, Enstatit, Granat, Glimmer, Wollastonit, Diallag, Zirkon, Ilmenit, Rutil, Korund, Apatit, außerdem Fragmente von Granit, Pegmatit und Schiefer. Daubrée (*Compt. rend.* **110**, 18; *C.-B.* **1890** I, 870). — Der „blaue Thon" aus der Tiefe hat eine ganz andere Beschaffenheit wie der oben liegende und muß monatelang der Verwitterung ausgesetzt werden, um verwaschen werden zu können. Das diamantführende Gestein im Kraterschachte neben der De Beers-Grube ist eine ziemlich harte Breccie von schwärzlich grüner Farbe, schwachem Fettglanze und unregelmäßigem Bruche. Härte kaum 3. Bei der Verfestigung hat weder hohe Temp. noch hoher Druck, sondern hauptsächlich wohl h. W. gewirkt. J. B. Stone, T. G. Bonney u. C. A. Raisin (*Geol. Mag.* **1895**, 492; *N. Jahrb. Miner.* **1896** II, 439; *C.-B.* **1897** I, 253). — Ein Teil der Diamanten von Griqualand ist in Tuffen eingelagert, die aus größeren und kleineren Fragmenten unterteufenden kristallinischen Gesteins, Granit, Hornblendeschiefer, Gabbro, mit allen Mineraleinschlüssen derselben (Glimmer, Granat, Titaneisen, Olivin, Augit, Hornblende usw.) gebildet werden. E. Cohen (*N. Jahrb. Miner.* **1872**, 857; *J. B.* **1872**, 1089). S. a. G. W. Stow u. J. Shaw (*Phil. Mag.* [4] **43**, 235; *N. Jahrb. Miner.* **1872**, 331; *J. B.* **1872**, 1089) und E. Cohen (*N. Jahrb. Miner.* **1873**, 52 u. 150; *J. B.* **1873**, 1137). — Die diamantführenden Trichter und Spalten des östlichen Teiles von Griqualand-West sind meist von unten gefüllt worden. Die eingeschlossenen Bruchstücke haben durch die kreisende Bewegung im Schlote vielfach runde Form (Boulders) angenommen und bestehen aus älteren vulkanischen und sedimentären Gesteinen; daneben ist auch von oben und von den Trichterwänden aus gleicher Höhe herrührendes Material (floating reef) vorhanden. Die Trichter sind jünger als die Karroodolerite, welche dem Jura oder der Kreide angehören und die jüngste vulkanische Tätigkeit Südafrikas darstellen. A. L. Du Toit (*Z. Kryst.* **45**, 309; *C.-B.* **1908** II, 1063). — Die Diamanten von Jagersfontein sind begleitet von Granat, Chromdiopsid, Enstatit, Chromit

(nicht selten mit TiO_2 und vielleicht auch ZrO_2), Apatit, Cordierit, Rutil und Glimmer. Den eingeschlossenen Gesteinsbruchstücken fehlen Quarz, Feldspat und Muskowit vollständig. Kelephitartige Substanz, welche sowohl den Granat umgibt, als auch Diopsid und Enstatit durchtrümmert, ist häufig. A. Knop (*N. Jahrb. Miner.* **1890** II, 97; *C.-B.* **1891** II, 873). — Das Ganggestein bei Monastery im Oranjefreistaat ähnelt in allen Stücken dem blue-ground-Konglomerat des Griqualandes. A. Lacroix (*Bull. soc. franç. minér.* **21**, 21; *C.-B.* **1898** I, 1119). — Die Lagerstätten im Prätoriadistrikte sind teils Seifen, teils Durchbruchsröhren, welche Quarzite und zwischengelagerte Eruptivgesteine (Diabas und Falsit) durchbrechen. Die Ausfüllung der Röhren ähnelt sehr derjenigen der Kimberleygruben. A. L. Hall (*Z. prakt. Geol.* **12**, 193; *C.-B.* **1904** II, 470). — Der Diamantkörner führende Sand von Freemantle (Westaustralien) enthält neben Iserin (Ti enthaltendem Fe_2O_3) als vorwaltenden Bestandteil auch Zirkon, Bergkristall, Topas und Apatit. T. L. Phipson (*Compt. rend.* **64**, 87; *N. Jahrb. Miner.* **1867**, 608; *J. B.* **1867**, 970). — Zu Inverell (Neusüdwales) treten turmalinführende Quarzsande mit Diamant und Saphir, Ilmenit, Topas und Granat auf. C. Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 64; *N. Jahrb. Miner.* **1889** II, 446; *C.-B.* **1890** I, 695). — Eine Diamantseife von Bahia enthielt außer Quarz Feijaô, roten Orthoklas, Rutil, Brookit, Anatas, Zirkon, Diaspor, wasserhaltiges Aluminium-, Calcium- und Yttriumphosphat, Yttriumsilikat, Magneteisen und Gold. Damour (*Instit.* **21**, 77; *N. Jahrb. Miner.* **1853**, 597; *J. B.* **1853**, 930; *Bull. géol.* [2] **13**, 542; *J. B.* **1857**, 653). — Einmal umgab brasilianische Diamanten eine aus abwechselnden Lagen von Kaolin und roten Thoneisensteinen gebildete Konkretion, ein anderes Mal ein feinkörniger Quarzit mit etwas Glimmer und Pseudomorphosen von Brauneisen nach Eisenkies. A. Kenngott (*N. Jahrb. Miner.* **1884** I, 187; *J. B.* **1884**, 1898). — Favas, bald kugelige, bald flach scheibenförmig abgerollte, gelb, rot, braun oder grau gefärbte Mineralstücke von dichter Struktur und hoher D., können für den brasilianischen Diamanten als Leitmineral gelten. Zu unterscheiden sind Titanoxydfavas (blaugraue und gelbe, sowie braune, selten ziegelrote) und Zirkonoxydfavas. E. Hussak (*Miner. Mitt.* **18**, 334; *C.-B.* **1899** I, 894). — In Brasilien finden sich Diamanten auf sekundärer Lagerstätte zu Diamantina, Grão-Mogol, Abaete, Bagagem und Cocaes unter sehr übereinstimmenden Verhältnissen. Ihre Begleiter sind Gold, Eisenkies (teilweise in Brauneisen umgewandelt), Quarz (z. T. Kiesel, Jaspis), Rutil (z. T. in Paramorphosen nach Anatas), Anatas, Brookit (in der Arkansit genannten Varietät), Psilomelan, Eisenglanz (z. T. Roteisenstein und sogenannter Martit), Titaneisen, Magneteisen, Brauneisenstein, Lazulith, wasser- und chlorhaltige Phosphate, Disthen (z. T. Fibrolith), Granat, Staurolith, Glimmer, Talk, Euklas, Sphen und Turmalin. Auf primärer Lagerstätte ist der Diamant zu Grão-Mogol in einem aus Quarz und einem grünen Glimmer bestehenden, metamorphischen Gesteine gefunden worden, sowie zu São João da Chapada (30 km westlich von Diamantina) in Thon und Steinmark, Zersetzungsprodukten ähnlicher Gesteine. Gorceix (*Compt. rend.* **93**, 981; *J. B.* **1881**, 1345). — Das Diamantsandlager von Aqua suja (Minas Geraes) enthält gewaschen: Magnetit, Pyrit, Limonit, Granat, Staurolith in zentimetergroßen Kristallen, Rutilprismen, große Anatase, Titaneisen, und an Gesteinsbruchstücken: Itakolumit, Muskovitschiefer mit Staurolith, Granit, Augitporphyrit und Sandstein. — In einer anderen, noch nicht gewaschenen Probe unvermischten Ursprungs wurde hauptsächlich Quarz, Limonit und Turmalin festgestellt, in den feineren und feinsten Waschrückständen noch häufig Rutilnadeln, Anataspseudomorphosen, Magnetit, Ilmenit und Zirkon. E. Hussak (*Ann. Hofmus.* **6**, 113; *C.-B.* **1891** II, 871). — Zu Salobro (Provinz Bahia) kommt der Diamant im Gegensatze zu den übrigen brasilianischen, aber in Übereinstimmung mit den indischen Lagerstätten mit Korund vergesellschaftet vor, während TiO_2, Phosphate und Turmalin als Begleiter fehlen. Gorceix (*Compt. rend.* **98**, 1010 u. 1446; *J. B.* **1884**, 1899). — Der Diamantsand (*cascalho*), wie er in Bahia in den *calderões* (durch kreisende Geschiebe ausgehöhlte kesselförmige Vertiefungen der Flußbetten) gewonnen wird, enthält 50 verschiedene Mineralien. Es wurden gefunden am Rio Paraguassú: Quarz, Jaspis, Lydit (selten), Orthoklas (selten), Muskovit, Biotit, Chlorit (alle drei selten), Korund (macht die Hauptmasse des Sandes aus), Fibrolith, Hercynit, Monazit (an Häufigkeit dem Korund gleich), Xenotim, Granat (Almandin, außerordentlich häufig), Zirkon neben sehr seltenen Gästen. An Gesteinsstücken begleiten den Diamanten hier: feinkörniger, granatführender Biotitgranit, Amphibolgneiß, schieferige schwarze Amphibolite, Chloritgneiß (sehr häufig), Chloritschiefer (sehr häufig), Muskovitschiefer und grobkörniger Sandstein (sehr selten). — Die hoch gelegenen, an Diamant reichen Ablagerungen weichen bei viel sandigerer Beschaffenheit hinsichtlich der Mineralführung erheblich von diesen karbonatreichen Sanden ab. In den Fundstellen: Mine Nova Siberia bei San Isabel de Paraguassú, Monte Veneno bei Lençoes, Andarahy und Lençoes deutet der Reichtum an stark abgerollten Rutilen und Zirkonen auf an Ort und Stelle anstehende Sandsteine, während Granit- und Gneißminerale (wie Monazit, Xenotim, Korund, Fibrolith und Ceylonit) fehlen. Die Vorkommnisse bei Cammassari und Salobro

ähneln wieder sehr dem von Rio Paraguassú. Dem von Salobro fehlen die sonst für Diamantina besonders charakteristischen Leitmineralien Titanoxyde, Favas und Turmalin. E. Hussak (*Miner. Mitt.* **18**, 342; *C.-B.* **1899** I, 895). — Geologische und petrographische Beschreibung der Diamantlagerstätten des Staates Minas Geraes und der angrenzenden Staaten São Paulo und Goyaz (Brasilien): *Z. prakt. Geol.* **14**, 318; *C.-B.* **1906** IIb, 1866. — In dem Sande der Goldwäschereien von Cherokee (Butte County, Kalifornien) findet sich Diamant neben Zirkon, Topas, Quarz, Chromeisen, Titaneisen, Platin und Osmiridium. B. Silliman (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **5**, 384; **6**, 132; *Instit.* **41**, 271; *Chem. N.* **27**, 212; *J. B.* **1873**, 1136). — Zu Naïzam bei Bellary (Präsidentschaft Madras) kommt Diamant auf primärer Lagerstätte in einem rötlichen Epidot führenden Pegmatit mit Korund vergesellschaftet vor. Chaper (*Compt. rend.* **98**, (1884) 113; *Ann. Chim. Phys.* [6] 2, (1884) 284; *N. Jahrb. Miner.* **1885**, Ref. I, 208; *J. B.* **1884**, 1899). S. auch St. Meunier (*Compt. rend.* **98**, (1884) 380; *N. Jahrb. Miner.* **1885**, Ref. I, 208; *J. B.* **1884**, 1899). — Den Diamanten von Katschkar im südlichen Ural beherbergen sämtliche den brasilianischen Diamanten begleitende Mineralspezies. P. Jermejeff (*N. Jahrb. Miner.* **1896** I, 388; *C.-B.* **1896** II, 261). — In den Vereinigten Staaten von Nordamerika finden sich Diamanten an zwei Stellen, längs des Ostrandes der Appalachen und am Westrande der Sierra Nevada, hier wie dort in Trümmerablagerungen mit Au, im Westen zusammen mit solchen von mesozoischem Alter, im Osten mit kambrischen und archäischen Gesteinen. G. F. Kunz (*N. Jahrb. Miner.* **1892**, 497; *C.-B.* **1893** I, 900). — Die Gesteine, die in der Nachbarschaft des 300 m vom Cabin Fork Creek, Russell County, Kentucky gefundenen Diamanten stehen, sind, abgesehen von Trümmermaterial, Granit und Schiefer. G. F. Kunz (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, 72; *C.-B.* **1889** II, 479). — S. a. Kokscharoff (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **6**, 414; *J. B.* **1863**, 849); A. Schafarik (*Dingl.* **195**, 474; *Pogg.* **139**, 188; *Compt. rend.* **70**, 140 u. 397; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 36; *Chem. N.* **21**, 57 u. 119; *Instit.* **38**, 25; *Ber.* **3**, 145; *J. B.* **1870**, 1266); V. L. v. Zepharovich (*Pogg.* **140**, 652; *Dingl.* **198**, 176; *J. B.* **1870**, 1267); G. Rose (*Ber.* **3**, 83; *Compt. rend.* **70**, 397; *J. B.* **1870**, 1267); F. Gröger (*Verh. geol. Reichsanst.* **1873**, 310; *J. B.* **1873**, 1137); F. Fouqué u. A. M. Lévy (*Compt. rend.* **89**, 1125; *J. B.* **1879**, 1180); E. Cohen (*N. Jahrb. Miner.* **1884**, Ref. I, 318; *J. B.* **1884**, 1898); H. Carvill Lewis (*Chem. N.* **56**, 153; *J. B.* **1887**, 456); F. Küspert (*Natur u. Schule* **3**, 239 u. 292; *C.-B.* **1904** II, 292); F. W. Voit (*Z. prakt. Geol.* **14**, 382; *C.-B.* **1907** Ib, 1147); H. S. Harger (*Z. Kryst.* **43**, 615; *C.-B.* **1907** IIa, 1111); G. F. Kunz u. H. S. Washington (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 275; *C.-B.* **1907** IIb, 1350); L. de Launy (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1188; *C.-B.* **1908** I, 483); J. R. Sutton (*Nat.* **75**, 488; *Z. Kryst.* **45**, 302; *C.-B.* **1908** II, 1061).

γ) *Ansichten über die natürliche Bildung.* — Der Diamant ist wohl aus $CaCO_3$ durch Erdmetalle bei hoher Temp. reduzierter Kohlenstoff. Göbel (*Pogg.* **20**, (1830) 539). Er ist wohl organischen Ursprungs. Liebig bei Petzold (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 475); J. A. Roorda Smit (*Arch. néerland.* **15**, 61; *J. B.* **1880**, 1400); A. B. Griffiths (*Chem. N.* **46**, 105; *Ber.* **15**, 2904; *J. B.* **1882**, 1519). Er ist möglicherweise aus Anthrazit ohne Änderung des festen Zustandes gebildet. G. Wilson (*Proc. Edinb. Soc.* **1850**, 301; *Instit.* **18**, 285; *Arch. phys. nat.* **15**, 144; *J. B.* **1850**, 697); Brewster (*Instit.* **1852**, 407; *J. B.* **1852**, 160). — Da sich die Mehrzahl der den Diamanten begleitenden Mineralien künstlich aus Chloriden bei erhöhter Temp. darstellen läßt, ist wohl auch der Diamant so, und zwar aus CCl_4, entstanden. A. Favre (*Arch. phys. nat.* **31**, 136; *Bull. géol.* [2] **13**, 307; *N. Jahrb. Miner.* **1856**, 431; *J. B.* **1856**, 828). Vielleicht hat sich der Diamant durch Kristallisation von C aus fl. CO_2 gebildet, Simmler (*Pogg.* **105**, 466; *J. B.* **1858**, 675); durch langsame Zers. von CS_2 durch Metalle, Lionnet (*Compt. rend.* **63**, 123; *J. prakt. Chem.* **99**, 62; *J. B.* **1866**, 111); durch langsame und unvollständige Oxydation dampfförmiger, aus Erdspalten ausströmender Kohlenwasserstoffe (in ähnlicher Weise wie kristallisierter S aus H_2S); hierbei kann die Kristallisation durch die Vegetation eingeleitet worden sein. E. B. Chancourtois (*J. Pharm.* [4] **4**, 189; *C.-B.* **1866**, 1037; *J. B.* **1866**, 111). S. a. D. Rossi (*Compt. rend.* **63**, 408; *J. B.* **1866**, 111). — Die in Diamanten gefundenen Einschlüsse sprechen für eine wss. B., und zwar zuerst im amorphen Zustande, aus dem der Diamant allmählich kristallisierte. Göppert (*Verh. geol. Reichsanst.* **1869**, 252; *J. B.* **1869**, 1186). Die Einschlüsse brasilianischer Diamanten weisen darauf hin, daß er bei einer niedrigeren Temp. als der des sd. Cd entstanden sein muß. C. Friedel (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 100; *J. B.* **1884**, 366). — Die Beziehungen des Diamanten zu Olivingesteinen, den nächsten Verwandten der Meteoriten, weisen darauf hin, daß C enthaltendes Fe im Innern der Erde durch hinzutretende Wassermengen in FeO und Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden kann und bei Zers. der letzteren sich C vielleicht als Diamant ausscheidet. A. Knop (*N. Jahrb. Miner.* **1890** II, 97; *C.-B.* **1891** II, 873). — Die Diamantform des C ist bei gewöhnlicher Temp. nicht im natürlichen Gleichgewichtszustande; der Diamant ist die dem C bei sehr hoher Temp. zukommende Form. Die Diamanten können nicht auf nassem Wege entstanden sein, denn die Form zeigt die Eigentümlichkeiten aller im Schmelzflusse gebildeten Kristalle (wie z. B.

auch Eis und Stahl). Sie haben sich aber auch unter starkem Drucke gebildet, wie man an Einschlüssen von Fll. oder Gasen in ihnen erkennen kann. Die Tatsache, daß die Diamanten vom Kap häufig springen, scheint die Wrkg. eingeschlossener Gase zu sein. Das Vorkommen der Diamanten am Kap in den mit diamantführendem Gesteine gefüllten Kaminen deutet auf explosionsartige Erscheinungen während ihrer Entstehung, denen schnelle Abkühlung gefolgt ist. Der Diamant hat sich endlich in Ggw. von mehr oder weniger karbonisiertem H gebildet, da in den Kapminen schlagende Wetter, stinkende Kohlenwasserstoffe und Petroleum vorkommen, und da Diamantbort beim Erhitzen unter W. Gase entweichen läßt und geringe Mengen von O und H enthält. J. Werth (*Compt. rend.* **116**, 323; *C.-B.* **1893** I, 597). In Kapdiamanten ließen sich weder H noch Kohlenwasserstoffe auffinden. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 460; *Ber.* **26**, Ref. 221; *C.-B.* **1893** I, 850). — Es ist anzunehmen, daß C unter starkem Drucke fl. werden kann. Dafür, daß der natürliche Diamant auf die gleiche Weise entstanden ist, wie der künstliche, sprechen: Kristallformen, Deformationserscheinungen, tropfenförmige Gestalt, Einschlüsse von amorpher Kohle in durchsichtigen Kristallen (Krötendiamante der Pariser Juweliere) und der Karbonat (schwarze Diamant). H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 466; *C.-B.* **1896** II, 527). — Wahrscheinlich ist das Vorkommen der Kimberley-Diamanten des „blue ground" im Olivin davon herzuleiten, daß Silikate im geschmolzenen Zustande C aufzulösen und beim Erkalten unter Druck als Diamant abzuscheiden vermögen. J. Friedländer (*Naturw. Rdsch.* **13**, 279; *C.-B.* **1898** II, 225). T. G. Bonney (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **5**, 76; *C.-B.* **1898** I, 524). — Die brasilianischen Lager in Thonen sprechen für die Entstehung der Diamanten in Phylliten mit Pegmatit als mitwirkendem Agens; vielleicht ist der C aus den Phylliten gekommen. O. A. Derby (*Z. Kryst.* **32**, 603; *C.-B.* **1900** II, 351). — Die südafrikanische Lagerstätte der Diamanten ist wahrscheinlich durch plötzliche Abkühlung einer geschmolzenen, C enthaltenden M. durch Eindringen von Seewasser und dadurch verursachte vulkanische Eruption entstanden. A. Ludwig (*Z. Elektrochem.* **8**, 273; *C.-B.* **1902** I, 1394). — S. a. Maumené (*Compt. rend.* **59**, 1089; *J. B.* **1864**, 128); W. B. Clarke (*Chem. N.* **24**, 16, 40, 64 u. 78; *J. B.* **1871**, 1129); H. Gorceix (*Compt. rend.* **98**, 1010 u. 1446; *J. B.* **1884**, 1899); Daubrée (*Compt. rend.* **106**, 1681; *J. B.* **1888**, 532); Lewis (*Proc. Am. Acad.* **1886**, 81; *J. B.* **1888**, 532; *Geol. Mag.* [3] **4**, (1897) 22); Ch. A. Parsons (*Phil. Mag.* [5] **36**, 304; *C.-B.* **1893** II, 712); R. von Hasslinger (*Monatsh.* **23**, 817; *C.-B.* **1902** II, 1441); Gardner F. Williams (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, 242; *C.-B.* **1905** I, 1610); F. W. Voit (*Z. prakt. Geol.* **14**, 382; *C.-B.* **1907** Ib, 1147); H. S. Harger (*Z. Kryst.* **43**, 615; *C.-B.* **1907** IIa, 1111); L. de Launay (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1188; *C.-B.* **1908** I, 483); H. Merensky (*Z. prakt. Geol.* **16**, 155; *C.-B.* **1908** I, 1947); T. W. E. David (*Z. Kryst.* **45**, 299; *C.-B.* **1908** II, 1061).

b) *Künstlicher. Bildung und Darstellung.* *α) Allgemeines.* — C befindet sich im geschmolzenen Fe im Zustande der Lsg. und kristallisiert bei langsamem Erkalten vorzugsweise als Graphit aus. Bei schneller Abkühlung indessen, nämlich beim Eintauchen der Schmelzen in k. W., ist der C gezwungen, als Diamant auszukristallisieren. Die Härte eines solchen Materials läßt sich dann als von unzähligen, sehr kleinen Diamanten auf der Oberfläche herrührend denken. R. Sydney Marsden. — Vielleicht kann Diamant unter gewöhnlichem Drucke entstehen, wenn man Kohlenwasserstoffe bei etwa 3000° zersetzt. G. Rousseau (*Compt. rend.* **117**, 164; *C.-B.* **1893** II, 351). — Oberhalb 1000° ist Graphit sicher die stabile Modifikation des C; ob bei tieferer Temp. ein Umwandlungspunkt zwischen Graphit oder Diamant besteht, oder ob dieser bei allen Tempp. instabil ist, ist noch unsicher. Da das spez. Vol. des Diamanten kleiner als das des Graphits ist, so wird der Umwandlungspunkt mit steigendem Drucke steigen, und zwar um 1° für je 35.07 Atm. Bei tiefen Tempp. ist, selbst bei Anwendung hoher Drucke, eine B. von Diamant wegen der Kleinheit der Rk.-Geschwindigkeit sehr unwahrscheinlich. Bei höheren Tempp. kann er nur entstehen, wenn die B. der labilen Form vor der B. der stabilen beschleunigt wird. Die möglichen Entstehungsweisen sind: Kristallisation aus dem Schmelzflusse; Kondensation der Dämpfe; Ausscheidung aus Lsgg. A. König (*Z. Elektrochem.* **12**, 441; *C.-B.* **1906** IIa, 587). — Die B. des Diamanten scheint unter geeigneten Bedingungen nicht so sehr eine Umwandlung des C als vielmehr das Resultat einer Karbidzersetzung in Gegenwart gewisser Stoffe zu sein, die die Kristallisation des Diamanten veranlassen. Bezüglich der Temp. muß nur die Bedingung erfüllt sein, daß sie so niedrig ist, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in Graphit klein ist. R. Threlfall (*Proc. Chem. Soc.* **14**, 131; *J. Chem. Soc.* **93**, 1333; *C.-B.* **1908** II, 921). Vgl. a. E. J. Maumené (*Compt. rend.* **59**, 1089; *J. B.* **1864**, 128); E. B. Chancourtois (*J. Pharm.* [4] **4**, 189; *C.-B.* **1866**, 1037; *J. B.* **1866**, 111); D. Rossi (*Compt. rend.* **63**, 408; *J. B.* **1866**, 111); A. Favre (*Arch. phys. nat.* **31**, 136; *Bull. géol.* [2] **13**, 307; *N. Jahrb. Miner.* **1856**, 431; *J. B.* **1856**, 828); J. Mactear (*Chem. N.* **40**, 306; *J. B.* **1879**, 229); N. St. Maskelyne (*Chem. N.* **41**, 4; *Compt. rend.* **90**, 249; *J. B.* **1880**, 276); W. Crookes (*Chem. N.* **41**, 13; *J. B.* **1880**, 276).

β) *Ältere Versuche.* — 1. Der künstliche Diamant von CAGNIARD DE LA TOUR ist Kohle, innig gemengt mit einer harten kristallisierten Schlacke, welche Al_2O_3 und Fe_2O_3 nebst Spuren von SiO_2 und MnO enthält. THÉNARD (*J. Chim. méd.* **5**, (1829) 38 u. 39; *Pogg.* **14**, (1828) 525). — 2. Der von GANNAL (*Beobachtungen über die Einw. von P auf reinen* CS_2, **1828**) durch Eintauchen von P in CS_2 erhaltene vermeintliche Diamant erwies sich als Phosphor. GORE (*J. Chim. méd.* **4**, (1828) 382; *Pogg.* **14**, (1828) 387; **15**, (1829) 311). Auf diese Weise kann man niemals Diamant darstellen, auch nicht, wenn man die Verss. jahrelang andauern läßt, oder den P durch Sb ersetzt. Mit bloßem Auge sichtbare Kristalle wurden niemals gefunden, und die mkr. kleinen Teilchen, welche durch Behandlung mit CS_2 und dann mit dest. W. isoliert wurden, verschwanden immer in kochender Flußsäure. H. MOISSAN (*Der elektrische Ofen*, 2. Aufl. **1900**, 107). — 3. Läßt man den elektrischen Bogen zwischen einer Kohlenelektrode und einem Büschel Pt-Draht überspringen, so erhält man ein kristallinisches Pulver, welches Rubin ritzt. DESPRETZ (*Compt. rend.* **28**, 755; **29**, 48, 545 u. 709; *J. B.* **1849**, 35). Die kleinen glänzenden Kriställchen dürften aus Silicium- oder vielleicht Borkarbid bestanden haben; die Einw. des elektrischen Bogens auf Kohle läßt niemals Diamant entstehen. H. MOISSAN. — 4. CS_2 wird durch ein Element, bestehend aus einem um ein Zinnblech gerollten Goldblatt, unter B. von kleinen (nicht näher beschriebenen) Kristallen zersetzt. LIONNET (*Compt. rend.* **63**, 213; *J. prakt. Chem.* **99**, 62; *J. B.* **1866**, 111). Bei Anwendung von reinem CS_2 erhält man auch nach fünf Jahren keinen Nd. Verwendet man feuchten CS_2, so bemerkt man bei sinkender Temp. an dem Glase kleine glänzende Pünktchen; diese werden von Wassertröpfchen gebildet, welche man beim ersten Anblick für kleine Kristalle halten könnte. H. MOISSAN.

γ) *Neuere Versuche.* 1. *Aus Kohlenwasserstoffen.* — Der C, welcher aus einem Kohlenwasserstoffe (Paraffinöl, Knochenöl) mittels Li durch Erhitzen auf Rotglut unter hohem Drucke bei Ggw. einer, unter solchen Umständen nicht zersetzbaren Stickstoffverbindung in Freiheit gesetzt wird, erscheint in kristallinischer Form mit allen Eigenschaften des Diamanten. Man erhitzt 14 Stunden lang in einem eisernen Rohre, dessen Ende im Gebläse verlötet worden ist. J. B. HANNAY (*Chem. N.* **41**, 106; *Ber.* **13**, 774; *J. B.* **1880**, 276). N. ST. MASKELYNE (*Chem. N.* **41**, 97; *J. B.* **1880**, 276). Das 14 mg schwere Reaktionsprodukt enthielt 97.85 % C; der Rest war Stickstoff. J. B. HANNAY (*Monit. scient.* [3] **11**, 222; *J. B.* **1881**, 1344). So läßt sich kein Diamant gewinnen, denn das Knochen- und Paraffinöl destilliert bei dem Vers., das eiserne Rohr zu verlöten, unter allen Umständen weg. H. MOISSAN. S. dagegen C. COMBES (*Monit. scient.* [4] **17**, 785; *C.-B.* **1903** II, 1410).

2. *Durch Auflösen von C in geschmolzenen Metallen.* — a) Erhitzt man Ag oder eine Legierung von Ag und Pt in einer Hülle von Zuckerkohle auf den F. des Stahles, so löst das Ag eine kleine Menge von C auf, welche später beim Erkalten wieder ausgeschieden wird. Nach der Behandlung des Metalls mit HNO_3 hinterbleibt ein Rückstand von amorphem C und Graphit, und daneben finden sich kleine durchsichtige oder schwarze Kristalle, deren Eigenschaften sich denen der Diamanten sehr nähern. R. SYDNEY MARSDEN. Durch Zufall kann man so vielleicht mehr oder weniger gut kristallisierte schwarze, aber niemals durchsichtige Kristalle erhalten. H. MOISSAN. S. dagegen C. COMBES. — Man erhitzt Ag im elektrischen Ofen bis zum vollständigen Sieden, sättigt es mit Zuckerkohle, schreckt dann in W. ab, löst das Metall in HNO_3 und behandelt den Rückstand nach b) weiter. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 218; *Ber.* **26**, Ref. 180; *C.-B.* **1893** I, 625; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 466; *Ber.* **29**, Ref. 1100; *C.-B.* **1896** II, 527). — b) Man komprimiert Zuckerkohle (welche sich besser eignet als Holzkohle) in einem mit einer Schraube verschlossenen Zylinder aus weichem Fe stark, bringt den Zylinder in ein fl. Bad von 150 bis 200 g weichem Fe, das man im elektrischen Ofen geschmolzen hat, nimmt den Tiegel sogleich wieder aus dem Ofen und taucht in k. W., so daß schnell eine Schicht von festem Fe gebildet wird, nimmt, wenn die Schicht dunkelrotglühend geworden ist, alles aus dem W. heraus und läßt weiter an der Luft abkühlen. Die Metallmasse wird nun mit sd. HCl behandelt, bis diese nichts mehr auflöst. Dann bleiben drei Arten von C

zurück: Graphit in kleiner Menge, wenn die Abkühlung plötzlich gewesen ist, ein C von kastanienbrauner Farbe in dünnen gedrehten Streifen, die einen starken Druck ausgehalten zu haben scheinen, und eine geringe Menge eines sehr dichten C. Den dichtesten C kocht man wiederholt mit Königswasser, H_2SO_4 und HFl, befreit durch Schlämmen mit H_2SO_4, D. 1.80, von dem weniger dichten C und behandelt dann nacheinander mit $KClO_3$, rauchender HNO_3, HFl und H_2SO_4. Man erhält so eine geringe Menge von sehr kleinen Bruchstücken. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 218; *Ber.* **26**, Ref. 178; *C.-B.* **1893** I, 624). Die Ausbeute ist unter diesen Umständen nur sehr gering; aus 50 Operationen wurden kaum 10 mg schwarzer und weißer Diamant erhalten. Bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn man 200 g der Schmelze in Eisenfeilspäne eingießt und mit solchen bedeckt. Am vorteilhaftesten erweist sich die Einsenkung des Zylinders in ein 1 cm tiefes Bleibad, dessen Temp. möglichst nahe dem F. gehalten wird. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **118**, 320; *Ber.* **27**, Ref. 155; *C.-B.* **1894** I, 653). — Die beste Methode besteht darin, daß man fl. Gußeisen in Kugelform bringt und einen sehr großen Druck auf diese Kugel ausübt. Mit kleinen Mengen Substanz wird der Vers. dadurch ausgeführt, daß man mit C gesättigtes Gußeisen aus einer bestimmten Höhe in ein Bad mit Hg fallen läßt. Man benutzt zu diesem Zwecke einen elektrischen Ofen mit einer zylindrischen Öffnung von 6 cm Durchmesser am Boden. Die Elektroden haben einen Durchmesser von 5 cm, die positive ist hohl und enthält einen zylindrischen Kanal von 18 mm Durchmesser, in welchem ein Eisenstab bewegt werden kann. Unterhalb des auf zwei Gestellen angebrachten Ofens befindet sich ein eiserner Topf, welcher eine 10 cm hohe Quecksilberschicht und darüber eine doppelt so große Schicht von W. enthält. Wenn mittels eines Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt die nötige Temp. erreicht ist, wird der Eisenstab langsam vorwärts bewegt; das Fe schmilzt, wird karburiert und fällt dann in geschmolzenem Zustande in regelmäßigen Kugeln in das W. und in das Hg, wo es schnell abgekühlt wird. So lassen sich in wenigen Minuten mehrere Kilogramm Gußeisen granulieren. Unter den Körnern sind eine Anzahl kugelförmig oder in Form von abgeplatteten Ellipsoïden, die sehr regelmäßig und homogen sind, einen Durchmesser von 0.5 bis 1 cm besitzen, und aus denen sich leicht Diamanten isolieren lassen. Bei den Verss. im Großen, bei denen der elektrische Ofen oberhalb eines 32 m tiefen Schachtes, in welchem sich ein Hg und W. enthaltender Eimer befand, angebracht wurde, war die Ausbeute schlechter. — Wird die schnelle Abkühlung des mit C gesättigten Fe in der Weise bewirkt, daß es in die axiale Bohrung eines mit W. gekühlten eisernen Zylinders eingefüllt und die Bohrung mit einem eisernen Stopfen verschlossen wird, so sind die Resultate noch besser, allerdings wird nebenher auch Graphit erhalten. Anstatt des eisernen Zylinders kann auch mit Vorteil ein solcher aus Cu verwandt werden. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **123**, 206; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 466; *Ber.* **29**, Ref. 766, 1100; *C.-B.* **1896** II, 527, 624). Steigert man die Lösungskapazität des Fe für C erheblich dadurch, daß man gepulverte Kohle und Späne von Fe zusammen mit fl. CO_2 in einen Stahlzylinder bringt und dann das Gemisch der Einw. des elektrischen Lichtbogens aussetzt, so wird durch die Verdampfung des CO_2 ein ungeheurer Druck ausgeübt und die Löslichkeit des C stark gesteigert. Die M. bleibt beim Erstarren zusammenhängend und läßt nach dem Herauslösen des F den kristallisierten C zurück. Verunreinigungen befördern die Kristallbildung, wenn sie mit C Legierungen oder mehr oder weniger leicht dissoziierende Verbb. eingehen können. Auch die gas- und dampfförmigen Verbb. des C mit H, O, S usw. wirken in derselben Weise. Diese Tatsachen eröffnen einen neuen Weg zur Gewinnung von kristallisiertem C. Die Wrkg. läßt sich höchstwahrscheinlich durch erhöhten Druck steigern. W. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* **3**, 393; *C.-B.* **1897** I, 850). Im rotglühenden Innern eines von Weißglut plötzlich abgekühlten Stahlblocks herrscht kein Druck, sondern eher eine Kontraktionsspannung. G. FRIEDEL (*Monit. scient.* [4] **15** I, 236; *C.-B.* **1901** I, 1239). C. COMBES. An C gesättigtes Fe dehnt sich, im Gegensatze zu reinem Fe, beim Festwerden aus. Bei schneller Abkühlung der in einem Magnesiatiegel geschmolzenen M. sind zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder

ist die oberflächlich erstarrte Kruste dick genug, um den Druck des im Innern erst später erstarrenden Metalls auszuhalten, oder sie bricht durch, und der Druck läßt während des Erstarrens nach. Nur in dem ersten Falle können mkr. Diamanten beobachtet werden, im zweiten entstehen Kristalle von Graphit. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **140**, 185; *C.-B.* **1905** I, 656). S. dagegen C. COMBES (*Monit. scient.* [4] **19** II, 492; *C.-B.* **1905** II, 508). — Unterwirft man Kohle in stählernen Zylindern einem Drucke bis 5 t/qcm und Strömen von 2 Volt und 6000 bis 50000 Amp., so tritt trotz Kühlung der Stahlwände immer eine Schmelzung ein, und die Kohle im Innern verwandelt sich in weichen Graphit, aber nie in schwarze oder durchsichtige Diamanten. Eine Füllung von MgO wird schnell in grünes Magnesiumkarbid umgesetzt. Auch bei Drucken bis 16 t/qcm und Strömen von 12 Volt und 100 Kilowatt kann keine Diamantbildung nachgewiesen werden. C. A. PARSONS (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 532; *C.-B.* **1907** IIb, 1388). — Durch einen, eine Vereinigung der hydraulischen Presse mit dem elektrischen Ofen repräsentierenden Apparat konnte beim F. des MgO und unter Drucken von 100 t pro 6.45 qcm Graphit nur in weichen kristallisierten Graphit übergeführt werden. R. THRELFALL (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 131; *J. Chem. Soc.* **93**, 1333; *C.-B.* **1908** II, 921). — c) Man läßt mit Zuckerkohle gesättigtes und vorher auf 2000° erhitztes Fe schnell im Leuchtgasstrome erkalten. Diese Methode gibt schwieriger Resultate als b) und gelingt nicht immer. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 218; *Ber.* **26**, Ref. 180; *C.-B.* **1893** I, 625; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 466; *Ber.* **29**, Ref. 1100; *C.-B.* **1896** II, 527). — d) Die bei sehr hoher Temp. dargestellten und unter sehr hohem Drucke abgekühlten sehr harten Stahlsorten enthalten diamantähnliche Kristalle, welche man durch Lösen des Prod. in starken Säuren und Behandlung der Rückstände mit konz. HNO_3, geschmolzenem $KClO_3$, konz. HFl und H_2SO_4 isolieren kann. ROSSEL (*Compt. rend.* **123**, 113; *Ber.* **29**, Ref. 617; *C.-B.* **1896** II, 467). 300 bis 500 g nußgroße Metallstücke werden in einer geräumigen Porzellanschale in gewöhnlicher konz. HNO_3 auf dem Wasserbade (3 Stunden) aufgelöst und die Lsg. mit der dreifachen Menge W. verd. Man läßt den Rückstand absitzen, dekantiert die überstehende Fl. ab und wäscht so lange mit h. W. aus, bis keine Rk. auf Fe mehr auftritt. Um Verluste zu vermeiden, wiederholt man das Auswaschen mit der abdekantierten Fl. und den einzelnen Waschwässern, sammelt schließlich den gesamten Rückstand in einer Platinschale und hebt die überstehende Fl. mit einer Pipette ab. Der Schaleninhalt wird hierauf zweimal je 1/2 Stunde lang mit HFl über einer kleinen Gasflamme auf Siedetemperatur erhalten, wodurch die meisten Silikate in Lsg. gehen. Der Rückstand wird mit W. bis zur neutralen Rk. ausgewaschen, dann 1 1/2 Stunde lang mit H_2SO_4 behufs Beseitigung etwaiger Fl-Verbb. gekocht und wieder gründlich ausgewaschen. Durch längeres Kochen mit konz. HNO_3 werden nun amorpher C und C-Verbb. beseitigt, dann wird ausgewaschen und der Rückstand getrocknet. Letzterer wird vermittels eines Pinsels in ein Aufschlußkölbchen gebracht, mit 2 g $KClO_3$ und 10 bis 12 ccm rauchender HNO_3 zur Zerstörung des Graphits und SiC_2 tagelang über dem Wasserbade auf 60° bis 80° erwärmt, ausgewaschen und getrocknet. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis der gesamte Graphit in Graphitoxyd übergeführt ist, dessen Flocken sich nach dem Verdünnen mit W. leicht durch Abdekantieren beseitigen lassen. Die letzten Spuren von Graphitoxyd werden durch längeres Kochen mit konz. H_2SO_4 beseitigt, dann wird das Kölbchen mit W. gefüllt, mit dem Daumen verschlossen und in eine W. enthaltende Platinschale gestülpt. Nach Abgießen des W. wird nun der feuchte Nd. mit HFl gekocht, ausgewaschen, erneut mit konz. sd. H_2SO_4 behandelt und eventl. wieder mit HFl erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit W. bis zur neutralen Rk. ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Der noch vorhandene Rückstand wird im Reagenszylinder mit Methylenjodid (D. 3.4) wiederholt geschüttelt, worauf man nach einigen Stunden im Bodensatze mit Mkr. und Polarisator nach kristallisiertem C suchen kann, welcher höchstens mit sehr kohlenstoffreichem Siliciumkarbid vermischt ist. L. FRANCK (*St. u. Eisen* **17**, (1897) 1063; *C.-B.* **1898** I, 235). — e) Bettet man eine Eisenspirale in Retortenkohlenpulver ein und erhitzt man sie durch den elektrischen Strom in einer hochgespannten Atm. von H bis zur Rotglut, so findet man nach wenigen Minuten (während der anfänglich durch die leitende Kohle verursachte geringe Widerstand auf den Widerstandswert der Eisenspirale steigt, die die Spirale berührende Kohle also nichtleitend geworden ist) an einzelnen Kohlenstückchen hellglänzende Kriställchen von den spez. Eigenschaften (Härte, D., Lichtbrechung) des Diamanten. Ein großer Teil des in der Eisenspirale vor-

handenen C ist ebenfalls in Diamant übergegangen. Hier bewirkt unzweifelhaft das Fe die bei so niederer Temp. erfolgte Rk. Will man ohne dieses die Kohle in Diamant überführen, so ist es notwendig, sie innerhalb einer sehr hochgespannten Atmosphäre zu schmelzen. Schmelzflüssige Kohle ist tatsächlich nicht leitend, also Diamant. Bei den zur Anwendung gelangenden Gasdrucken schmilzt die Kohle mit Hilfe eines metallischen Lichtbogens sehr leicht. A. LUDWIG (*Chem. Ztg.* **25**, 979; *C.-B.* **1901** II, 1296). Die Verss., bei denen die B. des Lichtbogens bzw. das Schmelzen in H von 1500 bis 3000 Atm. vorgenommen wurden, ergaben allerdings geschmolzene Massen und zuweilen periodische Stromschwankungen, die auf vorübergehende Bildung von Diamant deuten ließen, doch wandelt sich der Diamant oberhalb Rotglut schnell in Graphit um. Will man die Form des Diamanten festhalten, so muß man sehr schnell abkühlen, damit das Umwandlungsintervall schnell überschritten wird. In der Tat gelingt es, durch Pressen von W. mit einem Drucke von 2200 Atm. auf die durch den Strom geschmolzene Kohle kleine Körner zu erhalten, die nach Durchsichtigkeit, Härte, D. und Lichtbrechung wahrscheinlich Diamant sind. Die Hauptschwierigkeit, welche der B. des Diamanten im Wege steht, beruht auf dem LEIDENFROST'schen Phänomen, durch welches die genügend schnelle Abkühlung verhindert wird. A. LUDWIG (*Z. Elektrochem.* **8**, 273; *C.-B.* **1902** I, 1394). — f) Man benutzt das GOLDSCHMIDT'sche Verf., um Fe bei hoher Temp. mit C zu sättigen. Man beschickt einen etwa 2 l fassenden Graphittiegel mit einer Zuckerkohle oder auch mit feinem Graphit, füllt den Tiegel mit einem Gemische von Fe_2O_3 und Al in äqu. Mengen auf, bringt durch eine Zündpille zur Rk. (wobei ein Teil der Substanzen aus dem Tiegel geschleudert wird) und taucht den Tiegel nach Beendigung der Rk. in k. W. Nach dem Erkalten findet sich am Grunde des Tiegels ein Eisenkönig, welcher mit schön ausgebildeten Graphitkristallen bedeckt ist. Er wird durch HCl vom Fe befreit und der Rückstand (der zum großen Teil aus amorphem C, einer gewissen Menge Graphit, aus sehr harten, beim Reiben mit einem Glasstabe knirschenden, spez. schweren Partikelchen und anderen Verunreinigungen anorganischer Natur besteht) zur Zers. des amorphen C wiederholt mit Königswasser und zur Entfernung von anorganischen Beimengungen mit kochender H_2SO_4 und HFl behandelt, zur vollständigen Zerstörung des amorphen C nochmals mit konz. H_2SO_4, der nach und nach kleine Mengen von geschmolzenem KNO_3 zugesetzt werden, gekocht, und vom Graphit durch Behandlung mit rauchender HNO_3 und $KClO_3$ befreit. Der geringe Rückstand wird ausgewaschen, getrocknet und in Bromoform gebracht. Die zu Boden gesunkenen Teile werden isoliert, mit Ae. gewaschen und in Methylenjodid eingetragen. Der hier zu Boden sinkende Teil ist Diamant; er wird gesammelt und unter W. aufbewahrt. Auch ein Gemenge von Fe_2O_3 und LiO und Al lieferte in dieser Weise einige gut kristallisierende Diamanten von auffallender Größe. Verschiedene Verss. mit Silber-, Baryum-, Mangan-, Calcium- und Eisen-Titan-Legierungen ergaben zum größten Teile keine Resultate. Nur die Silber- und Titan-Legierung enthielt Diamanten. Wenn es gelingen wird, ein mit Kohlenwasserstoff gesättigtes Metall oder eine Legierung desselben bei hoher Temp. und unter hohem Drucke lange fl. oder breiig zu erhalten, z. B. in einer Stahlblockbombe, ließen sich vielleicht größere Diamanten erwarten. H. HOYERMANN (*Chem. Ztg.* **26**, 481; *C.-B.* **1902** II, 12). S. a. A. LUDWIG (*Chem. Ztg.* **26**, 677; *C.-B.* **1902** II, 667).

3. *Durch Auflösen von C in fl. Fe bei Ggw. von S, P oder Silicium.* — a) Läßt man auf kohlenstoffreiche Eisenspäne im geschlossenen Rohre S bei 400° bis 500° einwirken, so erhält man ein schwarzes Pulver, welches Korund ritzt. C. FRIEDEL (*Compt. rend.* **116**, 224; *Ber.* **26**, Ref. 180; *C.-B.* **1893** I, 625). — b) Man schmilzt 150 g schwedisches Fe im elektrischen Ofen in Ggw. von Zuckerkohle durch 400 Amp. und 120 Volt, nimmt dann den Tiegel aus dem Ofen, setzt der fl. M. ein Stück FeS von etwa 5 g zu und kühlt das ganze sofort durch k. W. ab. Die Ausbeute ist so besser als nach 2, b); ein einziges Metallkorn lieferte häufig 8 bis 10 kleine Diamanten, von denen die Hälfte bis Zweidrittel mit bloßem Auge mit Hilfe einer Stahlnadel ausgelesen werden

konnten. Nur bei sofortigem Abkühlen nach Zusatz des FeS werden Diamanten erhalten, dagegen nicht, wenn man das sich stark aufblähende und reichlich Gase entwickelnde Metall ruhig erkalten läßt. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **140**, 277; *C.-B.* **1905** I, 765; *Ann. Chim. Phys.* [8] **5**, 174; *C.-B.* **1905** II, 164). — c) Löst man C in Eisenphosphid, das man durch Reduktion von $FePO_4$ erhält, auf, so gewinnt man den C in einem besonderen Zustande, doch ritzt das Prod. Korund nicht oder wenigstens nicht deutlich. BERTHELOT (*Compt. rend.* **116**, 226; *C.-B.* **1893** I, 625). Bei Verwendung von Eisenphosphid entstehen keine Diamanten. H. MOISSAN. — d) Erhält das fl. mit C gesättigte Fe einen Zusatz von Eisensilicid oder von geschmolzenem Si, so bilden sich ebenfalls Diamanten. Die Ausbeute ist häufig noch besser als nach 3, b), jedoch ist die große Menge von gleichzeitig entstehendem blauen oder grünen Siliciumkarbid der Abscheidung der Diamanten in Methylenjodid hinderlich. H. MOISSAN.

4. *Durch Auflösen von C in Silikatschmelzen.* — a) Eine bei elektrischer Erhitzung von Kohlenstäben in einem schichtweise geordneten Gemische von Quarz und CaO unter 0.8 bis 5 t/qcm Druck entstehende undurchsichtige, von HFl nicht angreifbare, Rubin ritzende und Diamant abschleifende Kruste ist identisch mit Diamantbort. CH. A. PARSONS (*Phil. Mag.* [5] **36**, 304; *C.-B.* **1893** II, 712). — b) Ein Schmelzfluß, welcher die Bestandteile des Olivins ($Fe_2Mg_2SiO_4$) enthält, löst im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen C auf. U. Mk. erkennt man in einem solchen Prod. Einschlüsse von Magneteisen und Diamanten von sehr kleinen Dimensionen, welche in physikalischer und chemischer Beziehung mit natürlichem Diamant identisch sind. J. FRIEDLÄNDER (*Naturw. Rdsch.* **13**, 279; *C.-B.* **1898** II, 225). — c) Man mischt nach der Zus. einer Diamanten führenden Breccie 40.30 % SiO_2, 9.45 % Al_2O_3 (als Aluminiumpulver in äqu. Menge zugesetzt), 0.90 % K_2O, 4.93 % Na_2O, 7.30 % Fe_2O_3, 21.10 % MgO (in Form von Magnesiumpulver zugesetzt) und 3.48 % CaO zu 1 % bis 2 % feinst geschlämmtem Graphit und behandelt je 300 g dieser Mischung in hessischen Tiegeln nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verf. Die Schmelze wird mit NH_4Fl und H_2SO_4 aufgeschlossen. R. VON HASSLINGER (*Monatsh.* **23**, 817; *C.-B.* **1902** II, 1441). Schmelzen im Porzellanofen bei etwa 1400° beweisen, daß nicht zuviel SiO_2 (bis 40 %), beträchtliche Mengen von MgO (32 %), weniger CaO und kein B_2O_3 zugegen sein sollen. Es scheint sowohl ein richtiger Lösungs- und Kristallisationsvorgang einzutreten, als auch eine Verb. des C zu entstehen, indem der C mit irgendeinem Bestandteile ein Karbid bildet, das dann später bei der B. anderer Silikate in der Schmelze zers. wird, indem sich C als Diamant abscheidet. Unter dieser Annahme ist es verständlich, daß die Diamanten nur in kristallisierten Schmelzen gefunden werden. R. VON HASSLINGER u. JOSEF WOLF (*Monatsh.* **24**, 633; *C.-B.* **1903** II, 1267).

5. Man erhitzt 2 g amorphen C (von dem zu elektrischen Bogenlampen benutzten Material) durch den elektrischen Strom in einem besonders konstruierten Apparat und bewirkt durch Explosion von Schießpulver einen Druck von etwa 5000 Atm. Luftzutritt während des Erhitzens scheint für die Entstehung der Diamanten günstig zu sein. A. MAJORANA (*Atti dei Linc.* [5] **6**, 141; *C.-B.* **1897** II, 887; *N. Jahrb. Miner.* **1898** II, 188; *C.-B.* **1898** II, 1065).

6. Aus C_2H_2 nach S. 484. G. ROUSSEAU (*Compt. rend.* **117**, 164; *C.-B.* **1893** II, 351).

7. Man entfernt das Ca aus einer etwas gelösten C enthaltenden Legierung von Pb mit 1 % Ca mittels Wasserdampf bei Rotglut. C. V. BURTON (*Nat.* **72**, (1905) 397; *Z. Kryst.* **43**, (1907) 617; *C.-B.* **1907** IIa, 1103).

E. Spektrum. — Das Element C liefert vier verschiedene Spektren, von denen jedes wiederum Varietäten zeigt. W. M. WATTS (*Phil. Mag.* [4] **38**, 249; *J. B.* **1869**, 176). Zwei dieser Spektren, das erster und das zweiter Ordnung, können bei derselben Temp. von etwa 2000° entstehen. Je nachdem man die Kohle in Cyan oder C_2H_4 durch die Bunsenflamme oder durch Elektrizität

zum Glühen bringt, zeigt sie bei einer und derselben Temp. verschiedene Spektrallinien. M. WATTS (*Phil. Mag.* [4] **40**, 100; *Ber.* **3**, 919; *J. B.* **1870**, 181). — Diamanten, die in fast vollständiger Luftleere elektrischen Entladungen ausgesetzt sind, phosphoreszieren sehr lebhaft, teils blau, teils gelbgrün, teils gelblich, teils rot. Die letzteren zeigen außer einem kontinuierlichen Spektrum meist die Natriumlinie, die gelben meist drei Linien $\lambda = 537$ (schwach), 513 und 503. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 206; *Ann. Chim. Phys.* [5] **23**, 555; *Chem. N.* **43**, 237; *Compt. rend.* **92**, 1281; *J. B.* **1881**, 130 u. 132). — Auf Photographien des zwischen gereinigten Graphitelektroden in verschiedenen Gasen überschlagenden Induktionsfunkens wurden im ultravioletten Teil für das Spektrum des C Linien von folgenden Wellenlängen (mit 10^8 multipliziert; i = Intensität) beobachtet: 39193 (i = 2, verwaschen), 38765 (i = 4), 29950 (i = 4, sehr verwaschen), 29680 (i = 5, sehr verwaschen), 28372 (i = 2), 28363 (i = 2), 27465 (i = 3, sehr verwaschen), 27332 (i = 6, sehr verwaschen), 26407 (i = 4, sehr verwaschen), 25415 (i = 6), 25282 (i = 5), 25236 (i = 5), 25187 (i = 5), 25158 (i = 4), 25140 (i = 5), 25119 (i = 2), 25090 (i = 3), 25066 (i = 5), 24783 (i = 1), 22965 (i = 3). G. D. LIVEING u. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **33**, (1882) 403; **34**, (1883) 123; *J. B.* **1882**, 184). — Im Funkenspektrum von gereinigter, durch Weißglühen leitend gemachter Holzkohle haben die Hauptlinien die Wellenlängen 4267.5, 2837.4, 2836.2, 2747.3, 2511.8, 2508, 2479.0 und 2296.8. Im Funken zwischen Kohlenelektroden erscheinen sehr verschiedene Spektren, je nachdem man die Kohle an der Luft, in H oder in CO_2, in trocknem oder in nassem Zustande spektroskopisch prüft. Man erhält das Linienspektrum der Kohle, ein schwaches Bandenspektrum derselben in H bei schwachen Funken, Cyanbanden bei Ggw. von N, Luftlinien bei nasser Kohle und schwachen Funken, das Bandenspektrum des N, das Spektrum des Wasserdampfes (zuweilen mit Linien von H und O gemengt) bei nasser Kohle, Banden von CO bei Ggw. von Luft oder CO_2, Linien von CO bei Ggw. von Luft oder CO_2, das ultraviolette Emissionspektrum des NH_3 bei nassen Elektroden und schwachen Induktionsfunken ohne Flasche an der Luft, das Absorptionsspektrum von NO_2 in geschlossenen Gefäßen bei Ggw. von Luft. EDER u. VALENTA (*Ber. Wien. Akad.* 19. 1. **1903**; *C.-B.* **1893** I, 765). — Nur die rote Linie (richtiger das Linienpaar $\lambda = 6583$ und 6577) erfährt durch Anwesenheit von H eine außergewöhnliche Beeinflussung, nicht aber die starke Linie $\lambda = 4266$ im Violett und die an sich schwächeren Linien $\lambda = 5640$ und 5145. Ein Gemisch mit 5 % H zeigt die rote Wasserstofflinie und die rote Kohlenstofflinie ungefähr gleich stark, während bei 50 % H die letztere nur zuweilen schwach aufschimmert; die violette Linie ist noch bei 90 % deutlich sichtbar. A. M. HERBERT (*Phil. Mag.* [6] **4**, 202; *C.-B.* **1902** II, 628). — Die starke Kohlenstofflinie $\lambda = 4267.301$ bleibt auch in starker Luftleere ziemlich breit und macht den Eindruck einer Doppellinie, deren Komponenten durch die angewendete Dispersion nicht zu trennen sind. J. HARTMANN (*Astrophys. J.* **18**, 65; *C.-B.* **1903** II, 981). — Reine Kohle weist in der Gegend von etwa 5 μ kaum selektive Emission auf, wohl aber, wenn Alkalisalze zugegen sind. Reiner ACHESON'scher Graphit zeigt bei 4.6 μ ein Emissionsmaximum. W. W. COBLENTZ (*Physikal. Z.* **9**, 60; *C.-B.* **1908** I, 704). — Vgl. a. noch: J. ATTFIELD (*Phil. Trans.* **1862**, 221; *J. B.* **1862**, 33; *Phil. Mag.* [4] **49**, 106; *J. B.* **1865**, 123); SWAN (*Zamminers Jahresber. f. Physik* **1856**, 124; *J. B.* **1862**, 33); DANIEL (*Compt. rend.* **57**, 98; *Instit.* **31**, 236; *J. B.* **1863**, 113); A. MORREN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **4**, 305; *J. B.* **1865**, 89); A. LIELEGG (*Ber. Wien. Akad.* [II] **57**, 593; *Instit.* **36**, 320; *J. prakt. Chem.* **103**, 507; *J. B.* **1868**, 128); M. WATTS (*Phil. Mag.* [4] **41**, (1871) 12; **45**, (1873) 81; **48**, (1874) 369 u. 456; **49**, (1875) 104; *J. B.* **1871**, 167; **1873**, 150; **1875**, 122 u. 123); L. TROOST u. P. HAUTEFEUILLE (*Compt. rend.* **73**, 620; *Z. Chem.* [2] **7**, 465; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 229; *Instit.* **39**, 77; *J. B.* **1871**, 169); A. SECCHI (*Compt. rend.* **77**, 173; *J. B.* **1873**, 150); P. SMYTH (*Phil. Mag.* [4] **49**, 104; *J. B.* **1875**, 123); ANGSTRÖM u. THALÈN (*Nova Acta Upsal.* [3] **9**, (1875); *Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 183; *J. B.* **1876**, 142); N. LOCKYER (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 461; *J. B.* **1880**, 207); G. D. LIVEING u. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **30**, (1880) 152 u. 490; **33**, (1882) 403; **34**, (1883) 122 u. 123; *Chem. N.* **46**, (1882) 293; *J. B.* **1880**, 207; **1882**, 179, 184 u. 185); WESENDONCK (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 791; *J. B.* **1881**, 122; *Wied. Ann.* **17**, 427; *J. B.* **1882**, 185); A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **14**, 363; *J. B.* **1881**, 123); W. N. HARTLEY (*J. Chem. Soc.* **41**, 84; *J. B.* **1882**, 180); A. GRÜNWALD (*Phil. Mag.* [5] **24**, 354; *Chem. N.* **56**, 185, 201, 223 u. 232; *Monatsh.* **8**, 650; *J. B.* **1887**, 345); E. NORDENSKJÖLD (*Compt. rend.* **105**, 988; *J. B.* **1887**, 345); CH. FIEVEZ (*Bull. Acad. Belg.* [3] **14**, 100; *J. B.* **1887**, 347); A. DE GRAMONT (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, 548; *C.-B.* **1898** II, 322; *Compt. rend.* **146**, 1260; *C.-B.* **1908** II, 570); H. DESLANDRES u. D'AZAMBUJA (*Compt. rend.* **140**, 917; *C.-B.* **1905** I, 1361); F. BRAUN (*Ann. Phys.* [4] **17**, 359; *C.-B.* **1905** II, 375); R. VON WESENDONCK (*Physikal. Z.* **9**, 151; *C.-B.* **1908** I, 1248).

F. Andere physikalische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen. I. Amorpher Kohlenstoff. a) *Natürlicher und künstlicher.* α) *Allgemeines.* — Der nach S. 479 bis 482 dargestellte C erscheint nicht kristallinisch; er ist geruch- und geschmacklos, undurchsichtig, schwarz und zeigt häufig Metallglanz. — Bei gewöhnlicher Temp. und unter gewöhnlichem Luftdrucke dargestellter amorpher C bildet ein unfühlbares, kastanienbraunes, außerordentlich leichtes und weiches Pulver. Es enthält anfangs stets Spuren der bei der Rk. anwesenden Elemente (H, J, Pb, Zn usw.), welche durch Erhitzen verjagt werden. Ein aus Petroleum dargestellter, mit A. und Ae. gewaschener Lampenruß enthielt, nachdem er in der Luftleere bei der Temp. des erweichenden Glases erhitzt und getrocknet worden war, außer 93.21 % bis 92.86 % C 1.20% bis 1.04% H und 0.34 % bis 0.22 % Asche. Charakteristisch für derartigen C ist das Fehlen der Härte, D. unter 2, der amorphe Zustand und die Tatsache, daß er W. außerordentlich fest hält. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 289; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 466). — Amorpher C aus C_2H_2 ist glanzlos und porös. W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **19**, 434; *C.-B.* **1905** II, 98). — Der aus Na_2CO_3 und Mg entstehende C besitzt nach der Behandlung mit wenig verd. HCl die schöne schwarze Farbe und das Aussehen der Holzkohle. T. L. PHIPSON.

Amorpher C ist weich. — Härte verschiedener Kohlearten: F. MONIER (*Compt. rend.* **78**, 420; *J. B.* **1874**, 234); AUERBACH (*Winkelmann's Handb. d. Physik*, *Breslau* **1891** I, 316; LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Tabellen*, S. 57). — Die bei schneller Verkohlung entstehende Holzkohle ist viel mehr hygroskopisch als die durch langsame Dest. erzeugte. M. SENFF (*Ber.* **18**, 60; *Dingl.* **256**, 556; *Monit. scient.* [3] **15**, 737; *J. B.* **1885**, 1792). — Ansichten über die Konstitution der Holzkohlen: J. DEWAR (*Chem. N.* **97**, 16; *C.-B.* **1908** I, 706). H. STANLEY REDGROVE (*Chem. N.* **97**, 37; *C.-B.* **1908** I, 713).

β) *Spezifisches Gewicht.* —

D.	Bemerkungen	Beobachter
2.002	Beim F. des Pt dargestellte Holzkohle	VIOLETTE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, 291; *J. B.* **1853**, 763).
2.300	Geglühter Kienruß	
1.45	Weinrebenkohle	WERTHER (*J. prakt. Chem.* **61**, 21; *Pharm. C.-B.* **1854**, 344; *J. B.* **1853**, 799).
1.53	Faulbaumkohle	
1.55	Weidenkohle	
1.45	Pappelkohle	
1.46	Lindenkohle	
1.49	Erlenkohle	
1.53	Eichenkohle	
1.885	Gaskohle	CH. MÈNE.
1.723 bis 1.789	Lampenruß	W. HALLOCK (*U. St. Geol. Surv. Bull.* **42**, (1887) 132; *J. B.* **1888**, 2832).
1.57 bis 1.88	Mit Cl gereinigte Holzkohle	W. LUZI (*Ber.* **25**, 1378; *C.-B.* **1892** I, 879).
1.76	Reinster, nicht geglühter Kienruß	H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 289; *C.-B.* **1896** II, 466).
1.919	Aus C_2H_2	W. G. MIXTER.
1.93 bis 2	Ruß aus C_2H_2	A. FRANK.
1.885	Gaskohle	A. WIGAND (*Ann. Phys.* [4] **22**, 64; *C.-B.* **1907** I, 1007).

Für C = 12 berechnet sich die D. der Holzkohle zu 1.87. PLAYFAIR (*Chem. N.* **2**, 1 u. 18; *C.-B.* **1860**, 755; *Z. Chem.* **1860**, 769; *J. B.* **1860**, 15). — Vgl. a. noch F. EXNER (*Monatsh.* **6**, 249; *Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, 850; *J. B.* **1885**, 39).

γ) *Ausdehnungskoeffizient und Volumen.* — Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40° für Gaskohle: 0.00000540, für Anthrazit von Pennsylvanien: 0.000002078, für Steinkohle von Sharleroy: 0.00002782; mittlerer Zuwachs des Ausdehnungskoeffizienten für 1°

in Hundertmillionteln für Gaskohle: 1.10, für Anthrazit: —8.15, für Steinkohle: 2.95; Verlängerung der Längenheit von 0° bis 100° berechnet sich für Gaskohle zu 0.000551, für Anthrazit zu 0.001996, für Steinkohle zu 0.002811. H. FIZEAU (*Compt. rend.* **68**, 1125; *Pogg.* **138**, 26; *J. B.* **1869**, 85). — Linearer Ausdehnungskoeffizient für künstliche Lichtkohle: 0.0000015 bzw. 0.00000032. HANICHI MURAOKA (*Dissert., Straßburg* **1881**; *Wied. Ann.* **13**, 307; *C.-B.* **1881**, 449; *Chem. Ztg.* **5**, 402; *J. B.* **1881**, 96); auch bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*, S. 199).

Spez. Vol. — 11.0. T. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **37**, 141 u. 327; *J. B.* **1880**, 21). — Das spez. Vol. des zweiwertigen C ist größer als das des vierwertigen. H. L. BUFF (*Ann. Suppl.* **4**, (1865/66) 129; *Z. Chem.* [2] **2**, 374; *J. B.* **1866**, 18). S. a. M. SCHALFEJEW (*Ber.* **15**, 2209; *C.-B.* **1882**, 740; *J. B.* **1882**, 41).

Atomvolumen. — 6.7 bis 8.0, E. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 601; *C.-B.* **1892** I, 266); 3.4. TH. W. RICHARDS (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** IIb, 1143).

Mittlere Volumenänderung durch 0.987 Atm. zwischen 98.7 und 5 × 98.7 Atm.: 0.5. TH. W. RICHARDS.

δ) *Optisches.* 1. *Brechungskoeffizient.* — 1.701 (Steinkohle), 1.720 (Anthrazit); Elliptizitätskoeffizient: 0.1158 (Steinkohle), 0.0548 (Anthrazit); Verhältnis der Amplituden (Konstante): 0.1022 (Steinkohle), 0.0545 (Anthrazit); Hauptinzidenz: 59°17′ (Steinkohle); 59°42′ (Anthrazit). JAMIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, 263; *J. B.* **1850**, 143). S. a. PREVOSTAYE u. P. DESAINS (*Compt. rend.* **33**, 444; *Instit.* **19**, 345; *Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 192; *J. B.* **1851**, 69). S. a. W. ROSICKY (*Ber. Wien. Akad.* [II] **78**, 417; *J. B.* **1879**, 156).

2. *Spez. Brechungsvermögen.* — Das der H-Linie α für C (At.-Gew. = 12) $\frac{n\alpha - 1}{\delta}$ = 0.4167, A. HAAGEN (*Pogg.* **131**, 117; *J. B.* **1867**, 100); 0.417. J. H. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* **18**, (1870) 49; *J. B.* **1869**, 173).

3. *Refraktionsäquivalent.* — Vgl. besonders A. HAAGEN; A. SCHRAUF (*Pogg.* **126**, (1865) 177; **127**, (1866) 175 u. 344; **133**, (1868) 479; *Z. Chem.* [2] **2**, 1866, 167; *Instit.* **1865**, 319; *Ber. Wien. Akad.* [II] **52**, (1865) 176; *J. B.* **1865**, 84; **1868**, 117) und J. H. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* **18**, (1870) 49; **31**, (1881) 327; *J. B.* **1869**, 173; **1881**, 112).

4. *Atomrefraktion.* — Vgl. besonders A. SCHRAUF; J. W. BRÜHL (*Ann.* **203**, 1; *Ber.* **13**, 1119; *J. B.* **1880**, 182; *Z. physik. Chem.* **1**, 307; *Ber.* **20**, 2288; *J. B.* **1887**, 12); H. LANDOLT (*Ber. Berl. Akad.* **1882**, 64; *Ber.* **15**, 1031; *Ann.* **213**, 75; *J. B.* **1882**, 171); R. NASINI (*Atti dei Linc.* [4] **1**, 78; *Ber.* **18**, Ref. 255; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, 330; *J. B.* **1885**, 313); ZECCHINI (*Atti dei Linc.* [5] **1**, II, 180; *C.-B.* **1892** II, 858); J. H. GLADSTONE (*Chem. N.* **67**, 94; *C.-B.* **1893** I, 555); J. TRAUBE (*Ber.* **30**, 39; *C.-B.* **1897** I, 403) und J. AMAR (*Compt. rend.* **144**, 260; *C.-B.* **1907** Ia, 788).

5. *Atomdispersion.* — Vgl. J. H. GLADSTONE (*Proc. Roy. Soc.* **42**, 401; *Chem. N.* **55**, 300; *J. B.* **1887**, 339; *Chem. N.* **67**, 94; *C.-B.* **1893** I, 555).

ε) *Thermisches.* 1. *Siedepunkt.* — Etwa 3600°, J. VIOLLE (*Compt. rend.* **120**, 868; *C.-B.* **1895** I, 1052); etwa 4000°. WILLIAM CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 458; *C.-B.* **1905** II, 1153).

2. *Spez. Wärme.* — 0.242 bis 0.204 (Holzkohle), V. REGNAULT (*Compt. rend.* **24**, (1847) 1081; *J. B.* **1847/48**, 52); 0.24150 (Holzkohle), 0.20360 (Gaskohle), FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 357; [3] **36**, 5; *J. B.* **1852**, 19); 0.185 (Gaskohle), H. KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/65) 1 u. 289; *J. B.* **1864**, 39); 0.2608, P. J. VAN KERCKHOFF (*Arch. néerland.* **2**, 280; *J. B.* **1867**, 29); 0.2047, 0.2062, 0.2044, 0.2042, 0.2038, 0.2015, 0.2047, 0.2026 (Gaskohle), A. BETTENDORF u. A. WÜLLNER (*Pogg.* **131**, (1867) 293; *Z. Chem.* [2] **4**, 559; *J. B.* **1868**, 67); zwischen 20° und 1040°: 0.32, zwischen 18° und 2000°: 0.42, J. DEWAR (*Phil. Mag.* [4] **44**, 461; *Ber.* **5**, 814; *J. B.* **1872**, 54); zwischen 0° und 99.0°: 0.1906, zwischen 0° und 225.8°: 0.2340 (dichte amorphe Kohle), zwischen 0° und 99.2°: 0.1935, zwischen 0° und 223.6°: 0.2385 (poröse Holzkohle), H. F. WEBER (*Programm zur 56. Jahresfeier der Akad. Hohenheim* **1874**, 1; *J. B.* **1874**, 64; *Pogg.* **154**, 367 u. 553; *Phil. Mag.* [4] **49**, 161 u. 276; *Arch. phys. nat.* [2] **54**, 406; *J. B.* **1875**, 52); bei 435°: 0.243, bei 561°: 0.290, bei 728°: 0.328, bei 925°: 0.358, bei 1059°: 0.362, bei 1197°: 0.378, bei 1297°: 0.381 (Buchenholzkohle), L. KUNZ (*Ann. Phys.* [4] **14**, 309; *C.-B.* **1904** II, 81); zwischen 24° und 68°: 0.2040. A. WIGAND (*Ann. Phys.* [4] **22**, 64; *C.-B.* **1907** I, 1007). — Vgl. a. noch H. KOPP (*Ann.* **141**, (1867) 121; *J. B.* **1866**, 23); D. MENDELEJEFF (*Ber.* **2**, 662; *J. B.* **1869**, 86); K. PUSCHL (*Ber. Wien. Akad.* [II] **69**, 142; *J. B.* **1874**, 63) und PIONCHON (*Compt. rend.* **103**, 1122; *J. B.* **1866**, 131).

3. *Atomwärme.* — Nach der spez. Wärme des Diamanten ber.: 1.8, H. KOPP (*Ann.* **126**, 362; *C.-B.* **1863**, 1057; *J. B.* **1863**, 43; *Ann. Suppl.* **3**, (1864/65) 1 u. 289; *J. B.*

1864, 44); 2.45. A. BETTENDORF u. A. WÜLLNER. S. a. G. SCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* [II] **52**, 417; *J. B.* **1865**, 24).

4. *Verbrennungs- und Oxydationswärme.* — 7.624, LAVOISIER; 7.912, DESPRETZ (*Pogg.* **12**, (1828) 519); 7.288, DULONG (*Compt. rend.* **7**, (1838) 871); 8.080 (Holzkohle), ANDREWS (*Chem. Gaz.* **1849**, 407; *Instit.* **17**, 382; *Ann.* **72**, 210; *J. B.* **1849**, 28); 965.3 bis 969.8 Kal. E. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 601; *C.-B.* **1892** I, 266).

Von 1 g Holzkohle mit O: 7678 cal., von 1 g O mit Holzkohle: 2879 cal., von 1 l O mit Holzkohle: 4137 cal. ANDREWS (*Phil. Mag.* [3] **32**, (1848) 321 u. 426; *Pogg.* **75**, (1848) 27 u. 244; *J. B.* **1847/48**, 49). — Von 1 g Holzkohle mit O: 8080 cal., von 1 g Zuckerkohle mit O: 8040 cal., von 1 g Gaskohle mit O: 8047.3 cal. FAVRE u. SILBERMANN. — $C + O = 30150$ cal., $C + O_2 = 96960$ cal. J. THOMSEN (*Ber.* **5**, 508; *C.-B.* **1872**, 577; *J. B.* **1872**, 67). — C_2 (= 12 g) $+ O_4 = C_2O_4 + 97.65$ Cal. BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **108**, 1144; *Ber.* **22**, Ref. 382; *C.-B.* **1889** II, 177; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 80; *C.-B.* **1889** II, 734). — Für C aus C_2H_2 bei 20° bei konstantem Druck und Vol. für 1 g: 7894 cal., für 12 g: 94728 cal., also fast gleich der des Graphits und vollkommen verschieden von der der Zucker-, Holz- und Gaskohle. W. G. MIXTER.

Verbrennungswärme verschiedener Kohlensorten: BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **99**, 1097; *J. B.* **1884**, 204).

5. *Verbindungswärme.* — Vgl. JOHN CLARK THOMLINSON (*Chem. N.* **93**, 37; *C.-B.* **1906** Ia, 638).

6. *Benetzungswärme.* — Für W. und 1 g Holzkohle: 7.425 Kal.; für CS_2 und 2.358 g Holzkohle: 75.450 Kal. P. CHAPPUIS (*Wied. Ann.* **19**, 21; *J. B.* **1883**, 143).

7. *Umwandlungswärme.* — Für 1 g-Atom bei der Umwandlung C (amorph) → Graphit: 2.84 Kal., C (amorph) → Diamant: 3.34 Kal. BERTHELOT u. PETIT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, 80; *C.-B.* **1889** II, 734).

8. *Temperaturkoeffizient.* — Für Lampenruß etwa —1%. F. STREINTZ (*Monatsh.* **21**, 461; *C.-B.* **1900** II, 553).

9. *Wärmeleitfähigkeit.* — Amorpher C (aus C_2H_2) leitet gut. W. G. MIXTER. — Die Leitfähigkeit der Holzkohle für die Wärme nimmt mit der Verkohlungs-Temp. zu. Kohlen, die zwischen 150° und 300° dargestellt sind, zeigen nur eine schwache und wenig wechselnde Leitfähigkeit; bei höherer Temp. erzeugte eine mit der Temp. schnell zunehmende Leitfähigkeit, bis dieselbe 2/3 von der des Fe wird. VIOLETTE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, 291; *J. B.* **1853**, 763).

ζ) *Magnetisches und elektrisches Verhalten.* — Noch schwach magnetisch. FARADAY (*Phil. Trans.* **1846**, 41; *Phil. Mag.* [3] **28**, (1846) 455; *Pogg.* **70**, (1847) 24; *J. B.* **1847/48**, 248). — Diamagnetisch. ZANTEDESCHI (*Giorn. Fis. Chim. del* **1852**; *J. B.* **1852**, 229). Ruß, Tannenholz- und Weißbuchenkohle sind diamagnetisch. A. L. HOLZ (*Pogg.* **151**, (1873) 69; *J. B.* **1874**, 144).

Amorpher C leitet die Elektrizität sehr gut. AVOGADRO (*Abh. Turin. Akad.* [2] **12**; *Arch. phys. nat.* **17**, 314; *J. B.* **1851**, 22); W. G. MIXTER; namentlich aus C_2H_2 erhaltener Ruß. A. FRANK. — Vom Anthrazit sind nur einige Varietäten Leiter, die meisten sind es nicht, werden es aber, gleich den Braun- und Steinkohlen, wenn sie vor dem Lötrohre geglüht werden. KOBELL (*J. prakt. Chem.* **50**, 76; *J. B.* **1850**, 695). — Das elektrische Leitungsvermögen beträgt für Gaskohle 0.0386 bei 25° (das des Ag bei 0° zu 100 gesetzt). A. MATTHIESEN (*Pogg.* **103**, 428; *C.-B.* **1858**, 411; *J. B.* **1858**, 108). — Die Leitfähigkeit der Holzkohlen für die Elektrizität wächst mit der Verkohlungstemperatur. Die bei 1500° dargestellte Holzkohle leitet die Elektrizität viel besser als die in den Leuchtgas-Retorten sich absetzende eisenhaltige Kohle. VIOLETTE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, 291; *J. B.* **1853**, 763). — Das Leitungsvermögen der Kohle wird durch absorbierte Gase beeinflußt und ändert sich mit der Natur und D. des absorbierten Gases. J. PROBERT u. A. W. SOWARD (*Chem. N.* **47**, 157; *J. B.* **1883**, 215). — Die elektrische Leitfähigkeit von Kohlestäben nimmt zu, wenn sie der Länge nach zusammengedrückt werden. Die Widerstandsänderungen sind im allgemeinen um so geringer, je dichter und härter die Kohlen sind (von 10% bis 60% bei Kompression eines 80 mm langen Stückes um 1 bis 9 mm); ein Teil der Widerstandsänderung bleibt auch nach Aufhebung des Druckes bestehen.

R. Ferrini (*N. Cimento* [3] **6**, (1879) 53; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, 60; *J. B.* **1880**, 154). Der Einfluß von Druck auf die Leitfähigkeit ist unmerklich. S. P. Thompson (*Phil. Mag.* [5] **13**, 262; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **24**, 433; *J. B.* **1882**, 151). S. a. S. Bidwell (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 1; *J. B.* **1883**, 215); O. Boekmann (*Wied. Ann.* **23**, 651; *J. B.* **1884**, 251) und T. C. Mendenhall (*Phil. Mag.* [5] **22**, 358; *J. B.* **1886**, 250). — Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temp.: J. Borgmann (*J. russ. phys. Ges.* **9**, 163; *Wied. Ann. Beibl.* **3**, (1879) 288; *J. B.* **1880**, 154); W. Siemens (*Wied. Ann.* **10**, 560; *J. B.* **1880**, 153); W. Beetz (*Pogg.* **111**, (1860) 119; *Wied. Ann.* **12**, 65; *J. B.* **1881**, 95); Hanichi Muraoka (*Wied. Ann.* **13**, 307; *C.-B.* **1881**, 449; *Chem. Ztg.* **5**, 402; *J. B.* **1881**, 96). — Elektrische Leitfähigkeit und Reflexionsvermögen der Kohle: E. Aschkinass (*Ann. Phys.* [4] **18**, 373; *C.-B.* **1905** II, 1772). — Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit und Zus. verschiedener Kohlearten: A. Bartoli (*N. Cimento* [3] **15**, (1884) 203; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, 172; *J. B.* **1885**, 259). — Spez. Widerstand von Gaskohle: 52, von künstlicher Kohle 37 bis 56 bei 0°. Bei Erhöhung der Temp. tritt eine Abnahme des spez. Widerstands ein. Hanichi Muraoka. — Lampenruß hat einen spez. Widerstand von etwa 4000 Ohm, welcher, wie bei den Elektrolyten, bei steigender Temp. abnimmt. F. Streintz (*Monatsh.* **21**, 461; *C.-B.* **1900** II, 553).

Kathodenfall an heißer Kohle: J. A. Cunningham (*Phil. Mag.* [6] **9**, 193; *C.-B.* **1905** I, 711). — Austritt negativer Ionen aus glühender Kohle: F. Deininger (*Ber. d. physik. Ges.* **5**, (1907) 674; *C.-B.* **1908** I, 326). — Spez. Ladung der von h. C ausgesandten Ionen: O. W. Richardson (*Phil. Mag.* [6] **16**, 740; *C.-B.* **1908** II, 1972).

Elektrochemisches Äquivalent: 3 (das von H gleich 1 gesetzt). A. Coehn (*Z. Elektrochem.* **3**, 424; *C.-B.* **1897** I, 956). H. C. Pease (*J. Phys. Chem.* **4**, 38; *C.-B.* **1900** I, 747). — Elektrochemische Affinitätszahl: 0.964. Avogadro.

EMKK. des Systems Na : Kohle: E. Corminas (*C.-B. Elektrot.* **7**, (1885) 491; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, 187; *J. B.* **1866**, 260). — Die EMK. eines Thermoelements Pt : Kohle beträgt + 176 + 2.07. t C.-G.-S.-Einheiten, die eines Elements Pb : Kohle — 390 — 1.87. t C.-G.-S.-Einheiten. Andauernde Erhitzung ändert die thermoelektrische Stellung der Kohle, wahrscheinlich infolge einer Änderung der mol. Struktur. J. Buchanan (*Phil. Mag.* [5] **20**, 117; *J. B.* **1885**, 252). — EMK. von Retortenkohle und Holzkohle gegen Au und Platin: A. Bartoli u. G. Papasogli (*N. Cimento* [3] **12**, (1882) 181; *Wied. Ann. Beibl.* **7**, 120; *J. B.* **1883**, 207). — Die EMK. von C in HNO_3 wird durch Erhöhung der Temp. von 0° bis 100° nicht sehr bedeutend vermehrt. A. Voller (*Pogg.* **149**, 394; *J. B.* **1873**, 122). — EMK. von Kohle in Lsgg. von KCl, KBr, KJ und KCN: Gore (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 38; *J. B.* **1880**, 155). — Elektrisches Verhalten von Gaskohle gegen Bunsen'sche Chromsäure-Lsg. und in Salpetersäure: C. Fromme (*Wied. Ann.* **18**, 552; **19**, 86 u. 300; *J. B.* **1883**, 208). — Vgl. a. noch S. 523 bis 525.

η) *Verhalten beim Erhitzen.* — Amorpher C gehört zu den am schwierigsten schmelz- und verdampfbaren Stoffen. Er erhärtet durch heftiges Glühen so weit, daß er Glas zu ritzen vermag. H. Davy; Th. de Saussure. — C besitzt schon bei 1200° bis 1500° eine merkliche Dampfspannung. Bei der Verdampfung findet zugleich eine Zerlegung der komplexen Mol. in einfache statt. In Gasform befindet sich der C, wie die Spektralanalyse beweist, im einfachen normalen Zustande, gleichviel durch welche Mittel und von welchen Ausgangstoffen dieser Zustand erreicht worden ist. Aus den Kpp. einfacher Verbb. des C und aus der Stellung des C im periodischen Systeme der Elemente folgt, daß er im normalen Zustande bei gewöhnlicher Temp. ein permanentes Gas wäre, dessen Kp. zwischen dem des H und dem des O läge. Dieses Gas gelangt aber nicht zur Beobachtung, weil sich seine Mol. augenblicklich polymerisieren. Berthelot (*Compt. rend.* **137**, 589; *C.-B.* **1903** II, 1160; *Ann. Chim. Phys.* [8] **2**, 185; *C.-B.* **1904** II, 81).

Bei Anwendung von zugespitzten Zylindern aus mit W. ausgekochter Mahagoniholzkohle, Hare (*Am. J. sci.* (*Sill*) **10**, (1826) 110), Silliman, oder mit HCl und W. ausgekochter Ahornkohle, Silliman, als Elektroden des Deflagrators entsteht, in N sowohl als in Luft, an der Anode eine becherförmige Vertiefung, an der Kathode dagegen ein bis 3 mm lang werdender Anwuchs, der unter dem Vergrößerungsglase eine geschmolzene, warzige oder traubenförmige, glatte, metallglänzende, grauschwarze Oberfläche und nicht faserigen Bau zeigt und in der Glühhitze sehr langsam unter Entw. von CO_2 verbrennt, wobei entweder keine oder eine gelblichgrau gefärbte Asche zurückbleibt. Es wird also verdampfte Kohle von der Anode zur Kathode übergeführt. Bei Berührung der die Elektroden bildenden

Kohlen kleben sie zusammen. Dasselbe Resultat erhielten WEST (*Ann. Phil.* **21**, (1823) 314) und GRISCOM (*Ann. Phil.* **22**, (1823) 73). — Erhitzt man einen Stab aus Bogenlampenkohle und bringt ihn dann mit einem k. in Kontakt, so geht der Strom immer vom k. zum w. Stabe, bis zu 200°. Bei 250° kehrt die Stromrichtung um. Werden diese Kohlen als Elektroden in H_2SO_4 benutzt, dann sorgfältig getrocknet und die eine erwärmt mit der k. anderen in Kontakt gebracht, so geht ein Strom vom H zum O durch die Erwärmungsstelle. Nach der Zers. von HCl geben dieselben Kohlenstäbe einen Strom vom H zum Cl. Sie erhöhen ihren Leitungswiderstand etwas, wenn sie mit H beladen werden. J. MONCKMANN (*Proc. Roy. Soc.* **44**, 220; *J. B.* **1888**, 359). — Taucht man in h. ausgeglühtes Holzkohlepulver einen k. Stab von beliebigem Material, so bedeckt er sich mit einer Schicht Pulver, deren Dicke mit der Temperaturdifferenz zwischen Stab und Pulver wächst. Nach einiger Zeit, wenn die Temperaturdifferenz klein geworden ist, fällt das Pulver ab. Kein anderes Pulver zeigt diese Erscheinung. Elektrische Anziehung spielt dabei keine Rolle, ebensowenig ein Okklusion von Gas, das den Stab umgibt, durch die Holzkohle. G. TAMMANN (*Wied. Ann.* [4] **18**, (1905) 856; *C.-B.* **1906** Ia, 319).

Im luftverdünnten oder luftleeren Raume der Wirkung einer Batterie von 500 bis 600 Elementen oder eines kräftigen Induktionsfunkens ausgesetzt, wird Kohle zu Graphit, läßt sich biegen und zusammenschweißen und schm. und verflüchtigt sich zuletzt unter B. eines schwarzen kristallischen Anflugs an den Wänden des Glases; bei einmonatiger Unterhaltung des Flammenbogens im luftleeren Raume zwischen einem Zylinder aus fast aschenfreier Zuckerkohle als positivem und Platindraht als negativem Pole hatte sich auf dem letzteren Kohle abgesetzt, die u. Mk. teilweise schwarze oder weiße, durchscheinende Oktaederteile zeigte, von der Härte des Diamantstaubes und dem Glanze roher Diamanten. DESPRETZ. Die Umwandlung von Gaskohle in Graphit vollzieht sich schon bei Benutzung von 24 Elementen. BETTENDORF (*Arch. Pharm.* [2] **144**, 79; *J. B.* **1870**, 287). — Beim Erhitzen von Kohlestäbchen in der Luftleere entwickelt sich im Anfang viel Gas, und die Glaswände belegen sich mit einer weißlichen Schicht, welche von organischen Stoffen herrühren muß, da sie bei wiederholtem Glühen nicht mehr auftritt. Spuren einer Verdampfung des C an 1 mm dicken Kohlestäbchen konnte auch bei vollkommenster Luftleere nicht beobachtet werden; nur als das Kohlestäbchen durch Verbrennung an der Luft dünner geworden war und während des Glühens in der Luftleere zersprang, zeigte sich auf der vorher reinen Glasfläche ein durchsichtiger brauner Anflug, der wahrscheinlich von verflüchtigter Kohle herrührte. An der Bruchstelle konnten keine Spuren einer Schmelzung entdeckt werden. A. SCHULLER (*Wied. Ann.* **18**, 317; *J. B.* **1883**, 133; *Naturw. Ber. Ung.* **1**, 64; *J. B.* **1884**, 1550). — Erhitzt man einen großen, mit Kohlenstücken angefüllten Kohlentiegel 12 Min. durch 370 Amp. und 80 Volt, so verwandelt sich die ganze M. in Graphit. An den kalten Stellen der Röhre findet man dünne, leichte, durchscheinende, im durchfallenden Lichte kastanienbraune Plättchen, die in O leicht verbrennen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 1429; *Ber.* **26**, Ref. 669; *C.-B.* **1893** II, 410). — Legt man eine Röhre aus Kohle mit einem inneren Durchmesser von ungefähr 1 cm in den elektrischen Ofen aus CaO und erhitzt dann mit 2000 Amp. und 80 Volt, so sieht man, wie das Innere der Röhre sich mit einem leichten schwarzen Filz erfüllt, der durch Kondensation von Dämpfen entstanden ist. Man kann diese Dämpfe auch auf folgende Weise sichtbar machen: Man legt in ein Schiffchen in die Mitte der stark erhitzten Kohlenröhre kristallisiertes Si. Man sieht dann das Si schmelzen und zum Sieden kommen, und es bildet sich zwischen dem Schiffchen und der Röhre ein Netzwerk von feinen Nadeln aus Siliciumkarbid, das durch direkte Vereinigung der Dämpfe entstanden ist. C geht direkt, d. h. ohne vorherige Verflüchtigung aus dem festen in den dampfförmigen Zustand über. Der aus dem Dampfe kondensierte C ist stets Graphit, gleichgültig, ob die Verdichtung im Rohre oder auf einer k. oder auf einer h. Oberfläche erfolgt. Der nach längerem (500- bis 900-stündigem) Gebrauche auf den Birnen der Glühlampen sich absetzende Beschlag besteht im Wesentlichen aus Graphit; ist der Faden während der Benutzung gerissen, so zeigt sich auf den feinen Enden ein Überzug von Graphitkristallen, aber keine Spur von Schmelzung. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 776; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 7; *C.-B.* **1895** I, 144). Der in einer Glühlampe bei möglichst niederer Temp. verdampfte C enthält ebensowenig wie der Glühfaden selbst Graphit. BERTHELOT (*Compt. rend.* **137**, 589; *C.-B.* **1903** II, 1160). — C verflüchtigt sich bei 15 bis 20 Min. langem Erhitzen mit 370 Amp. und 80 Volt. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 133; *C.-B.* **1896** II, 702). — Leitet man durch C zwischen zwei Glasplatten die Entladung einer Leidener Flaschenbatterie, so erhält man von C ein kontinuierliches Spektrum und u. Mk. lassen sich deutlich Kügelchen von geschmolzenem C mit dem Aussehen von Metallkügelchen erkennen. F. BRAUN (*Ann. Phys.* [4] **17**, 359; *C.-B.* **1905** II, 375).

Verhalten von Kohle bei hohen Tempp. und starken Drucken: Ch. A. Parson (*Chem. N.* **57**, 253; *Proc. Roy. Soc.* **44**, 320; *Monit. scient.* [4] **2**, 1268; *J. B.* **1888**, 532). — Vgl. a. vorher Parsons und Threlfall, S. 495.

Anthon (*Dingl.* **160**, 312; *J. B.* **1861**, 107) beobachtete beim Erhitzen einer Knochenkohle, welche sorgfältig aus reinen Knochen dargestellt, mit reiner HCl ausgezogen, nochmals geglüht und vier Jahre lang bei nicht vollständig verhindertem Luftzutritt aufbewahrt worden war, die Entw. von HCOOH und HCN neben viel Wasserdampf. S. dazu Erlenmeyer (*C.-B.* **1861**, 472; *J. B.* **1861**, 107).

ϑ) *Absorptionsfähigkeit.* — Amorpher C ist durch große Absorptionsfähigkeit für Gase und gelöste Stoffe ausgezeichnet. — Mitteilungen *allgemeinen Inhalts* s. besonders Violette (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, 291; *Compt. rend.* **36**, 850; *Instit.* **21**, 161; *J. Pharm.* [3] **24**, 172; *Dingl.* **129**, 42; *J. prakt. Chem.* **59**, 332; *Pharm. C.-B.* **1853**, 376; *J. B.* **1853**, 763); P. A. Favre (*Compt. rend.* **39**, 729; *Ann.* **92**, 194; *Instit.* **22**, 367; *Arch. phys. nat.* **27**, 232; *J. B.* **1854**, 27); E. Blumtritt (*J. prakt. Chem.* **98**, (1866) 418; *Z. Chem.* [2] **3**, (1867) 53; *C.-B.* **1866**, 689 u. 705; *Arch. Pharm.* [2] **130**, 1; *J. B.* **1866**, 53); W. Skey (*Chem. N.* **15**, 27; *Z. Chem.* [2] **3**, 95; *J. B.* **1867**, 88); H. Eulenburg u. H. Vohl (*Dingl.* **198**, 435; *J. B.* **1870**, 1178); H. Vohl (*Arch. Pharm.* [2] **145**, 193; *Viertelj. prakt. Pharm.* **21**, 65; *J. B.* **1872**, 216); E. W. R. Pfeiffer (*Dissert., Erlangen* **1882**; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, 630; *J. B.* **1884**, 89); W. Müller Erzbach (*Wied. Ann.* **28**, 684; *J. B.* **1886**, 88); A. Berliner (*Wied. Ann.* **33**, 289; *J. B.* **1888**, 175); James Dewar (*Compt. rend.* **139**, 261; *C.-B.* **1904** II, 637; *Proc. Roy. Soc.* **74**, 122; *C.-B.* **1904** II, 817; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **18**, 295; *C.-B.* **1904** II, 1279; *D. R.-P.* 169514 (1905); *C.-B.* **1906** Ib, 1636; *Chem. N.* **94**, 173 u. 185; *C.-B.* **1906** IIb, 1676; *Chem. N.* **97**, 4; *C.-B.* **1908** I, 704); G. Craig (*Chem. N.* **90**, 109; *C.-B.* **1904** II, 972); A. Wohl u. M. S. Losanitsch (*Ber.* **38**, (1905) 4149; *C.-B.* **1906** Ia, 425); Morris W. Trawers (*Proc. Roy. Soc.* [A] **78**, 9; *C.-B.* **1906** IIa, 655); W. Vaubel (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, 232; *C.-B.* **1906** IIb, 1637); H. Freundlich (*Z. physik. Chem.* **57**, (1906) 385; *C.-B.* **1907** Ia, 441); H. Baerwald (*Ann. Phys.* [4] **23**, 84; *C.-B.* **1907** IIa, 202); Ida F. Homfray (*Chem. N.* **96**, 93; *C.-B.* **1907** IIb, 1300); O. Ch. Minty Davis (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1666; *C.-B.* **1908** I, 90).

Absorption von O, H, N, NH_3, SO_2: siehe Bd. I, 1, S. 807, 79, 177, 824, 208, 830, 445. — Vgl. auch noch Th. de Saussure; Schönbein (*Pogg. Ann.* **73**, (1848) 326; *Pharm. C.-B.* **1848**, 139; *J. B.* **1847/48**, 333); R. Angus Smith (*Proc. Roy. Soc.* **12**, (1863) 424; *Ann. Suppl.* **2**, (1862/1863) 262; *J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 188); *J. B.* **1863**, 89); J. Hunter (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 73; *Chem. N.* **21**, 42; *Ber.* **3**, 104; *J. B.* **1870**, 52; *J. Chem. Soc.* [2] **10**, 649; *J. B.* **1872**, 45); H. T. Brown (*Proc. Roy. Soc.* **18**, 286; *C.-B.* **1870**, 341); R. Engel u. A. Moitessier (*Compt. rend.* **88**, 1353; **89**, 237; *J. B.* **1879**, 131); Isambert (*Compt. rend.* **89**, 96; *J. B.* **1879**, 131); H. Kayser (*Wied. Ann.* **12**, 526; *J. B.* **1881**, 67); J. Böhm (*Bot. Ztg.* **1883**, Nr. 32; *J. B.* **1883**, 1389); F. Hart (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1204; *C.-B.* **1907** Ia, 190); S. G. Hedin (*Z. physiol. Chem.* **50**, 497; *C.-B.* **1907** Ia, 830). — *Von CO_2*: s. dieses. — *Von Salzen*: Esprit (*J. Pharm.* [3] **16**, 192 u. 264; *J. prakt. Chem.* **48**, 424; *J. B.* **1849**, 224; *J. Chim. méd.* [3] **6**, 502; *Ann.* **76**, 276; *J. B.* **1850**, 252); Harms (*Arch. Pharm.* [2] **69**, 121; *J. prakt. Chem.* **55**, 475; *J. B.* **1852**, 322); L. Walkhoff (*Dingl.* **161**, 380; *C.-B.* **1861**, 754; *J. B.* **1861**, 920); Stammer (*Dingl.* **160**, 378; **161**, 80; *J. B.* **1861**, 921); Schwarz (*Dingl.* **159**, 316; *J. B.* **1861**, 921); H. Reichardt u. D. Cunze (*Z. Chem.* [2] **6**, 122; *J. B.* **1870**, 1199); E. F. Anthon (*Dingl.* **213**, 159; *Monit. scient.* **16**, 1066; *J. B.* **1874**, 1170); K. Birnbaum u. A. Bomasch (*Dingl.* **218**, 148; *C.-B.* **1875**, 772; *J. B.* **1875**, 1125); L. Liebermann (*Ber. Wien. Akad.* [II] **75**, 331; *Dingl.* **226**, 327; *J. B.* **1877**, 237 u. 1142). — *Von organischen Stoffen*: J. Hunter (*Phil. Mag.* [4] **25**, 364; *C.-B.* **1863**, 716; *J. B.* **1863**, 90; *J. Chem. Soc.* [2] **3**, (1865) 285; *Z. Chem.* [2] **2**, (1866) 122; *J. B.* **1865**, 45; *J. Chem. Soc.* [2] **5**, 160; *Z. Chem.* [2] **3**, 223; *J. B.* **1867**, 88); R. Angus Smith (*Chem. N.* **18**, 121; *C.-B.* **1868**, 47); Melsens (*Compt. rend.* **77**, 781; *Phil. Mag.* [4] **46**, 410; *Dingl.* **210**, 394; *J. B.* **1873**, 23); L. Joulin (*Compt. rend.* **90**, 741; *J. B.* **1880**, 66); P. Chappuis (*Wied. Ann.* **19**, 21; *J. B.* **1883**, 140); H. Lührig (*Pharm. C.-H.* **46**, (1905) 951; *C.-B.* **1906** Ia, 285); H. Freundlich; St. Fineschi (*Staz. agrar. ital.* **40**, 545; *C.-B.* **1907** IIb, 2086); O. Ch. Minty Davis.

Relative Permeabilität der Kohle: A. Zott (*Wied. Ann.* **27**, 229; *J. B.* **1886**, 162).

Thermische Effekte bei der Absorption. — Vgl. besonders: Favre u. Silbermann (*Compt. rend.* **29**, 449; *J. B.* **1849**, 27; *Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 357; **36**, 5; *J. B.* **1852**, 19); P. A. Favre (*Compt. rend.* **39**, 729; *Instit.* **22**, 367; *Arch. phys. nat.* **27**, 232; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **19**, 111; *Ann.* **92**, 194; *J. B.* **1854**, 27; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 110); Melsens (*Compt. rend.* **77**, 781; *Phil. Mag.* [4] **46**, 410; *Dingl.* **210**, 394; *J. B.* **1872**, 23); P. Chappuis (*Wied. Ann.* **19**, 21; *J. B.* **1883**, 140); Berthelot u. Guntz (*Compt. rend.* **99**, 7; *J. B.* **1884**, 209; *Ann. Chim. Phys.* [6] **7**, 138; *J. B.* **1886**, 206).

Entfärbende Kraft verschiedener amorpher Kohlen. — Vgl. besonders: GUTHE (*Arch. Pharm.* [2] **69**, 131; *J. prakt. Chem.* **55**, 474; *Pharm. C.-B.* **1852**, 213; *J. B.* **1852**, 321); FILHOL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, 306; *Compt. rend.* **34**, 247; *Instit.* **20**, 51; *J. Pharm.* [3] **21**, 416; *Arch. phys. nat.* **29**, 315; *Pogg.* **86**, 330; *Pharm. C.-B.* **1852**, 211; *J. B.* **1852**, 322); STENHOUSE (*Pharm. J. Trans.* **16**, 363; *Ann.* **101**, 243; *C.-B.* **1857**, 353; *J. B.* **1857**, 83); F. E. ANTHON (*Dingl.* **189**, 72; *C.-B.* **1868**, 1003; *J. B.* **1868**, 958); H. SCHWARZ (*Dingl.* **205**, 430; *J. B.* **1872**, 1026); K. VIERORDT (*Pogg.* **149**, 565; *J. B.* **1873**, 1073); E. BAUER (*Z. angew. Chem.* **1888**, 385; *J. B.* **1888**, 2787); L. FIGUIER (*Monit. scient.* [4] **9**, 5; *C.-B.* **1895** I, 401); CARI-MANTRAND (*Bull. soc. chim.* [3] **27**, 1119; *C. B.* **1903** II, 263); L. ROSENTHALER u. F. TÜRK (*Arch. Pharm.* **244**, (1906) 517; *C.-B.* **1907** I a, 297); L. ROSENTHALER (*Arch. Pharm.* **244**, (1906) 535; *C.-B.* **1907** I a, 298; *Arch. Pharm.* **245**, (1907) 686; *C.-B.* **1908** I, 1322); F. GLASSNER u. W. SUIDA (*Ann.* **357**, (1907) 95; **361**, (1908) 353; *C.-B.* **1907** II b, 1995; **1908** II, 549); H. FREUNDLICH u. G. LOSEV (*Z. physik. Chem.* **59**, 284; *C.-B.* **1907** II a, 274); L. PELET-JOLIVET (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1182; *C.-B.* **1908** I, 496).

In N erhitzte und in diesem erkaltete Tierkohle hat keine entfärbenden Eigenschaften mehr. P. CAZENEUVE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 788; *C.-B.* **1890** I, 930).

ι) *Löslichkeit.* — Ausgeglühter Kienruß ist unl. in fl. $(CN)_2$, verdichtetem HFl, HCl, CO_2, PCl_3, $SbCl_5$ und Schwefelchlorid. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 368).

κ) *Verschiedenes.* — Kapillaritätsäquivalent: R. SCHIFF (*Gazz. chim. ital.* **14**, 368; *J. B.* **1884**, 103). — Densitätszahl: 1. J. A. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 236; *J. B.* **1885**, 53).

b) *Kolloider.* — Das Isobutylalkosol ist im durchgehenden Lichte gelblichbraun, im reflektierten graubraun. Es ist unbegrenzt haltbar. THE SVEDBERG.

II. Graphit. a) *Natürlicher und künstlicher.* α) *Allgemeines.* — Über die Einteilung in Graphit und Graphitit, s. S. 478, 485. — Nur diejenigen Prodd., welche bei der Behandlung mit $KClO_3$ und HNO_3 (s. S. 531) Graphitsäure liefern, sind als Graphit anzusprechen. Beim Graphit lassen sich nach den verschiedenen Eigenschaften, welche die Graphitsäure, das Hydrographitoxyd und das Pyrographitoxyd (je nach den verschiedenen zu ihrer Darst. verwandten Arten des Graphits) zeigen, namentlich drei Gattungen unterscheiden: 1. *Natürlicher Graphit*; 2. *Gußeisengraphit*; 3. durch Schmelzen von irgendwelcher Kohlenstoffart im elektrischen Flammenbogen erhaltener sogenannter *elektrischer Graphit.* BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 241); BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **110**, 101; *C.-B.* **1890** I, 463; *Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, 20; *C.-B.* **1890** I, 930). — Unter *Graphit im Fe* ist derjenige C zu verstehen, welcher weder durch anhaltendes Kochen des Fe mit HCl, noch durch spätere Behandlung mit W., KOH, A. und Ae. gelöst wird. A. LEDEBUR (*Dingl.* **259**, 361; **261**, 392; *J. B.* **1886**, 2023). — Neben Graphit ist noch die sogen. *graphitische Temperkohle* zu unterscheiden, die von kochenden Säuren weder gelöst noch verflüchtigt wird. A. LEDEBUR (*St. u. Eisen* **8**, 742; *C.-B.* **1888**, 1635; *J. B.* **1888**, 2635). Graphit und Temperkohle sind im Gußeisen identisch, denn sie werden durch ein Gemisch von HNO_3 und $KClO_3$ mit der gleichen Geschwindigkeit in Graphitoxyd verwandelt, und bei längerem Erhitzen des graphit- und temperkohlehaltigen Gußeisens in reinem H auf 1000° werden beide entkarburiert. G. CHARPY (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1173; *C.-B.* **1908** I, 493). Näheres s. ds. Handb. IV, **2** unter Eisen und Kohlenstoff. — Graphit ist die bei hoher Temp. beständige Modifikation des Kohlenstoffs, H. MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, 17; *Ber.* **28**, Ref. 104; *C.-B.* **1895** I, 419); ist die meist kristallinische Modifikation, welche eine D. von nahezu 2.2 besitzt und durch ein Gemisch von $KClO_3$ und roter rauchender HNO_3 zu dem charakteristischen Graphitoxyd oxydiert wird. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 466).

Der künstliche Graphit, mit Ausnahme des durch elektrische Schmelzung erhaltenen, verhält sich ähnlich wie der natürliche. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 241). — Stahlgrau, fettig anzufühlen, abfärbend. — Der Ceylongraphit ist grauschwarz, bleigrau, sehr leicht abfärbend und besonders in den großblättrigen Varietäten an frischen Stellen metallglänzend. M. DIERSCHE (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **48**, 231; *C.-B.* **1899** I, 1046). — Der beim Glühen mit HNO_3 entstandene Graphit bildet einzelne, unter Umständen bis 15 cm lange und mehrere Zentimeter im Umfange messende

wurmähnliche Gebilde. Dieselben sind graphitgrau, metallisch glänzend, wurmähnlich geringelt und charakteristisch und gesetzmäßig struiert. Das ganze Gebilde besteht aus dicht nebeneinanderliegenden, im steilen Zickzack verlaufenden regelmäßigen Querfalten, und auch in der Längsrichtung ziehen sich mehrere verschieden stark ausgeprägte, einander parallele Falten hin. Diese Körper sind äußerst leicht, schwimmen auf W., A. und Ae., selbst wenn man sie wochenlang unter W. gewaltsam festhält, um sie vollständig zu durchtränken; sie sind außerordentlich plastisch und lassen sich leicht in allerlei Formen pressen, ja sogar mit den Fingern kann man sie leicht zusammendrücken. Die Plastizität wird durch Behandeln mit HNO_3 erhöht. Wird der Graphit vor dem Glühen mit HNO_3 etwas feiner zerkleinert, so werden die entstehenden Gebilde außerordentlich zart und fein; der Graphit befindet sich alsdann in einem Zustande sehr weit fortgeschrittener Desaggregation. In einen Zustand noch feinerer Verteilung einerseits und einer eigentümlichen Verfilzung der außerordentlich feinen Graphitwürmerchen andererseits kann der Graphit versetzt werden, wenn man ihn nochmals mit HNO_3 befeuchtet und glüht. Der so erhaltene Graphit befindet sich in einem Zustande ganz außerordentlicher Plastizität. W. Luzi (*D. R.-P.* 66804 (1891); *C.-B.* **1893** I, 633). — Durch Einw. von 50%iger HFl auf Pegmatit erhält man Graphit in spiegelnden, biegsamen Lamellen, welche an ihrer Oberfläche Streifen und gleichseitige, rechtwinkelige Eindrücke aufweisen. H. Moissan (*Compt. rend.* **121**, 538; *Ber.* **28**, Ref. 899; *C.-B.* **1895** II, 1013). — Der aus schm. Pt erhaltene Graphit ist schiefergrau und weniger schwarz als der aus Gußeisen. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 608; *Ber.* **26**, Ref. 305; *C.-B.* **1893** I, 852). — Graphit aus Kobalt und Ni ist sehr feinkörnig und kaum von Lampenruß zu unterscheiden. Der Graphit aus Fe besteht aus großen Tafeln. Aus manganreichem Ferromangan erhält man Graphit in dünnen Schuppen von bräunlichem Farbenton, aus reinem Mn große braune, deutlich durchscheinende Tafeln. Chromeisen gibt einen helleren und härteren Graphit als Fe; der Graphit aus reinem Cr ist dem Si sehr ähnlich, hat keinen braunen Farbenton und besitzt halbmetallischen Glanz. H. N. Warren (*Chem. N.* **69**, 291; *Ber.* **27**, Ref. 728; *C.-B.* **1894** II, 191). — Der Graphit aus C_2H_2 bildet u. Mk. schwarze, blättrige Massen und scheint nach seinem Oxyd identisch mit der Reißbleivariation, welche bisher noch nicht künstlich dargestellt worden ist, zu sein. G. Rousseau. — Der bei der Zers. des Cyans nach (13) erhaltene Kohlenstoffpfropf, welcher sich zuletzt bildet, besteht in seiner Mitte aus einer grauschwarzen, voluminösen, leichten Masse, die aus einem Filz von langen, feinen Fäden gebildet wird. Die den Wänden der Röhre näher liegenden Teile sind kompakter und lassen sich mit dem Messer in Stückchen schneiden, welche eine gewisse Elastizität besitzen und ebenfalls aus kurzen, durcheinander gewirrten, gedrängten Fäden bestehen. Die eine wie die andere dieser Substanzen gibt, mit dem Finger auf Papier zerrieben, ein flockiges Pulver von graphitähnlichem Glanze. Der bei Ggw. von Al erhaltene C zeigt dieselbe Fadentextur, aber statt zwischen den Fingern elastisch zu sein, läßt sich die M. kneten und bildet dadurch eine M. von dem Aussehen des natürlichen Graphits. P. u. L. Schützenberger (*Compt. rend.* **111**, (1890) 774; *C.-B.* **1891** I, 132).

β) *Kristallographisches.* — Der natürliche Graphit kristallisiert trigonal (pseudokubisch). {111}, {10$\bar{1}$}, {100}, {201}, {4$\bar{2}$1}. Die Ebenen von {100} sind wahrscheinlich Gleitflächen. Spaltbar nach {111} sehr vollkommen. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 13). Der Graphit von Wunsiedel ist amorph. Joh. Nep. Fuchs (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 353). v. Sandberger (*N. Jahrb. Miner.* **1888** I, 202). W. Luzi (*Ber.* **25**, 1378; *C.-B.* **1892** I, 879). — Künstlich dargestellter Graphit kann amorph oder kristallinisch sein. H. Moissan (*Compt. rend.* **119**, (1894) 976; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 8; *C.-B.* **1895** I, 355; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 467). Meist hexagonale Tafeln nach {111} ohne

meßbare Randflächen. GROTH. Der aus Naphthalinderivaten entstehende Graphit stellt meist Kristallgerippe dar, die immer den für das hexagonale System charakteristischen Winkel von 60° zeigen. H. ERDMANN. — Der durch Auflösen von C in schm. Pt erhaltene Graphit bildet hexagonale Tafeln, welche meist übereinander getürmt sind und daher Säulen bilden. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *Ber.* **26**, Ref. 305; *C.-B.* **1893** I, 852). Durch Druck nehmen die Graphitkristalle das Aussehen einer geschmolzenen M. an. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1245; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 47; *C.-B.* **1895** I, 418).

Härte: 0.5 bis 1. AUERBACH bei WINCKELMANN (*Handb. Physik, Breslau* **1**, (1891) 316); LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*, 57). — Eine von KENNGOTT (*Ber. Wien. Akad.* **13**, 469; *J. B.* **1854**, 806) beobachtete Varietät hatte jedoch die Härte von Gips.

γ) *Spezifisches Gewicht.* —

D.	t°	Bemerkungen	Beobachter
2.14			FUCHS (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 353).
2.229		Von Ticonderoga	KENNGOTT (*Ber. Wien. Akad.* **13**, (1854) 469).
2.25 u. 2.26		Gereinigter	BRODIE (*Phil. Trans.* **1859**, 249).
1.802 bis 1.844	20°	"	J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* **66**, 186; *J. B.* **1855**, 296).
2.14 bis 2.273		Natürlicher	REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 450; *J. B.* **1866**, 22).
2.345		Von Cumberland	CH. MÈNE (*Compt. rend.* **64**, 1091; *Dingl.* **185**, 373; *J. B.* **1867**, 972).
2.238		" "	
2.585		" "	
2.303		Von Passau	
2.310		" "	
2.119		Von Mugrau (Böhmen)	
2.227		" " "	
2.109		Von Fagerita (Schweden)	
2.350		Von Ceylon	
2.265		" "	
2.370		Von Südaustralien	
2.285		" "	
2.582		Von Creuzot	
2.457		Von Givors	
2.583		Von Vienne	
2.430		Von Terrenoire	
1.885		Aus Gasretorten	
2.327		Von Alstad (Mähren)	
2.217		Von Zaptau (Niederösterreich)	
2.330		Von Prag	
2.386		Von Ceara (Brasilien)	
2.286		Von Kanada (Buckingham)	
2.408		Von Madagaskar	
2.457		Von Pissie (Hautes-Alpes)	
2.328		" " "	
2.203		Von Brussin (Francheville, Rhône)	
2.105		Von Vaugnessay (Rhône)	
2.365		Von Sainte-Paule (Rhône)	
2.343		Von Swarbock (Böhmen)	
2.176		Von Mont Alibert (Ural)	
2.257		Von Ceylon } Mit schmelzendem KNO_3 verbrennend	C. RAMMELSBERG (*Ber.* **6**, 187; *J. B.* **1873**, 239).
2.286		Von Borrowdale } Mit schmelzendem KNO_3 verbrennend	
2.275		Von Jenisei } Mit schmelzendem KNO_3 verbrennend	
2.298		Von Upernivik } Mit schmelzendem KNO_3 verbrennend	
2.321		Von Arendal } Mit schmelzendem KNO_3 verbrennend	
2.17		Von Ticonderoga, nicht verbrennend	

D.	t°	Bemerkungen.	Beobachter.
2.246		Von Ceylon (II) } Nicht verbrennend	W. LUZI (*Ber.* **25**, 1378; *C.-B.* **1892** I, 879).
2.30		Hochofengraphit } Nicht verbrennend	
2.255 bis 2.26		Von Storgård	H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *C.-B.* **1893** I, 853).
2.207		Von Wunsiedel	
2.06 bis 2.08		Aus Pt	H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 976; *C.-B.* **1895** I, 355).
2.10 bis 2.25		Künstlicher im Allgemeinen	H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1245; *C.-B.* **1895** I, 418).
2.17		Aus Fe	H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *C.-B.* **1896** II, 467).
2.18		Aus Fe und stark erhitzt	
2 bis 2.25		Künstlicher im Allgemeinen	M. DIERSCHE (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **48**, 231; *C.-B.* **1899** I, 1046).
2.215		Von Ceylon, reine faserige Stücke	A. WIGAND (*Ann. Phys.* [4] **22**, 64; *C.-B.* **1907** I, 1007).
2.235		Von Ceylon, großblättrig	
2.25			H. LE CHATELIER u. S. WOLOGDINE (*Compt. rend.* **146**, 49; *C.-B.* **1908** I, 1027).
2.255		Aus Anthrazit } gereinigt nach S. 488	
2.255		Von Ceylon } gereinigt nach S. 488	
2.255		Von Südaustralien } gereinigt nach S. 488	
2.256		Von Mugrau (Böhmen) } gereinigt nach S. 488	
2.255		Von Scharzbach (Böhmen) } gereinigt nach S. 488	
2.264		Handelsgraphit } gereinigt nach S. 488	
2.255		Von Omenask (Grönland) } gereinigt nach S. 488	
2.255		Gußeisengraphit } gereinigt nach S. 488	

Für C = 12 ber. sich die D. des Graphits zu 2.29. PLAYFAIR (*Chem. N.* **2**, 1 u. 18; *C.-B.* **1860**, 755; *Z. Chem.* **1860**, 769; *J. B.* **1860**, 15). — Die sämtlichen untersuchten natürlichen und künstlichen Graphite besitzen nach vollkommener Reinigung $D._4^{15}$ 2.255. Der aufquellende Graphit zeigt vor oder nach dem Aufquellen die gleiche D. wie der gewöhnliche Graphit. H. LE CHATELIER u. S. WOLOGDINE.

δ) *Ausdehnungskoeffizient und Volumen.* — Linearer Ausdehnungskoeffizient: bei 40°: 0.0000786, H. FIZEAU (*Compt. rend.* **68**, 1125; *Pogg.* **138**, 26; *J. B.* **1869**, 85); 0.0000038 (sibirischer Graphit), 0.00000095 (Bleistiftgraphit), HANICHI MURAOKA (*Dissertation, Straßburg* **1881**; *Wied. Ann.* **13**, 307; *C.-B.* **1881**, 449; *Chem. Ztg.* **5**, 402; *J. B.* **1881**, 96) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*, 199); zwischen —190° und + 17°: 0.0000244. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **70**, (1902) 237) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*, 199). — Mittlerer Zuwachs für 1° in Hundertmillionsteln: 1.01; Verlängerung der Längeneinheit von 0° bis 100°: 0.000796 (ber.). H. FIZEAU.

Atomvolumen. — 5.3. E. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 601; *C.-B.* **1892** I, 266).

ε) *Optisches.* — Ausstrahlungsvermögen (das von Ruß = 100 gesetzt): 86. MELLONI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 141; *J. B.* **1847/48**, 116). — Reflexionsvermögen von sibirischem Graphit: WM. W. COBLENTZ (*Physikal. Z.* **8**, 85; *C.-B.* **1907** Ib, 1238).

ζ) *Thermisches.* 1. *Spez. Wärme.* a) *Des natürlichen Graphits.* — 0.20187, FAVRE u. SILBERMANN (*Compt. rend.* **24**, (1847) 1081; *J. B.* **1847/48**, 50; *Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 357; **36**, 5; *J. B.* **1852**, 19); 0.174, H. KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, (1864/1865) 1 u. 289; *J. B.* **1864**, 39); 0.1986, 0.2019, 0.1911 (Graphit aus Kanada), 0.2000 (feinkörniger sibirischer Graphit), V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, (1866) 450; *Ann.* **141**, (1867) 118; *Z. Chem.* [2] **2**, 333; *J. B.* **1866**, 22); 0.2000, P. J. VAN KERCKHOFF (*Arch. néerland.* **2**, 280; *J. B.* **1867**, 29); 0.2007, 0.1948, 0.1954, 0.1933, 0.1934 (Graphit von Ceylon, gereinigt), A. BETTENDORF u. A. WÜLLNER (*Pogg.* **131**, (1867) 293; *J. B.* **1868**, 66); zwischen 0° und 34°: 0.1439, zwischen 0° und 100°: 0.1967, also zwischen 0° und t°: 0.1167 + 0.0008 t. H. F. WEBER (*Pogg.* **147**, 311; *Ber.* **5**, 303; *Arch. phys. nat.* [2] **44**, 172; *Phil. Mag.* [4] **44**, 251; *J. B.* **1872**, 53).

Bei	—50.3°	—10.7°	+10.8°	61.3°	138.5°	201.6°	249.3°
c	0.1138	0.1437	0.1604	0.1990	0.2542	0.2966	0.3250.

H. F. WEBER (*Programm zur 56. Jahresfeier der Akad. Hohenheim* **1874**, 1; *J. B.* **1874**, 63; *Pogg.* **154**, 367 u. 553; *Phil. Mag.* [4] **49**, 161 u. 276; *Arch. phys. nat.* [2] **54**, 406; *J. B.* **1875**,

52). — Oberhalb 1000° wächst die mittlere spez. Wärme des Graphits linear mit der Formel: $c_0^t = 0.355 + 0.0006\,t$. VIOLLE (*Compt. rend.* **120**, 868; *Ber.* **28**, Ref. 590; *C.-B.* **1895** I, 1052).

b) *Des blättrigen Graphits.* — Zwischen 0° und 21.6°: 0.1605, zwischen 0° und 99.0°: 0.1904, zwischen 0° und 225.3°: 0.2350, H. F. WEBER; bei 10.8°: 0.1604. A. WIGAND (*Ann. Phys.* [4] **22**, 64; *C.-B.* **1907** I, 1007).

c) *Des Hochofengraphits.* — 0.19702, FAVRE u. SILBERMANN; 0.166, H. KOPP; 0.1977, V. REGNAULT; 0.1952, 0.1963, 0.1969. A. BETTENDORF u. A. WÜLLNER.

d) *Eines von der Zers. schwerer Steinkohlenteeröle stammenden Graphits.* — 0.1968. V. REGNAULT.

2. *Atomwärme.* a) *Des natürlichen Graphits.* — 2.42; V. REGNAULT; 2.09, H. KOPP; 2.35. A. BETTENDORF u. A. WÜLLNER.

b) *Des Hochofengraphits.* — 2.36, V. REGNAULT; 1.99, H. KOPP; 2.35. A. BETTENDORF u. A. WÜLLNER.

3. *Verbrennungs- und Oxydationswärme.* — Für 1 g: 7796.6 cal. (natürlicher Graphit), 7762.3 cal. (Hochofengraphit), FAVRE u. SILBERMANN; 7778 cal., ANDREWS (*Chem. Gaz.* **1849**, 407; *Instit.* **17**, 382; *Ann.* **72**, 210; *J. B.* **1849**, 28); 933.6 cal. E. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 601; *C.-B.* **1892** I, 266). — C_2(Graphit = 12 g) + O_2 = C_2O_4 .... + 94.81 Kal. BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **108**, 1144; *C.-B.* **1889** II, 177; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 80; *C.-B.* **1889** II, 734).

4. *Abkühlungswärme.* — Für 1 g bei der Abkühlung von der Siedetemperatur bis auf 0°: 2500 cal. J. VIOLLE.

5. *Umwandlungswärme.* — Für 1 g-Atom bei der Umwandlung Graphit → Diamant: 0.50 Kal. BERTHELOT u. PETIT.

η) *Magnetisches und elektrisches Verhalten.* — Schwach magnetisch. FARADAY (*Phil. Trans.* **1846**, 41; *Phil. Mag.* [3] **28**, (1846) 455; *Pogg.* **70**, (1847) 24; *J. B.* **1847/48**, 248). — Von 4 untersuchten Graphitstücken zeigte sich das am meisten Fe enthaltende (angeblich von Bayreuth) zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten diamagnetisch, die drei übrigen magnetisch. A. L. HOLTZ (*Pogg.* **151**, 69; *J. B.* **1874**, 144).

Sehr guter Leiter für Elektrizität. — Elektrisches Leitvermögen (das von Ag bei 0° = 100° gesetzt): 0.0693, 0.0436, 0.00395 (bei 22.0° und für verschiedene Graphite). A. MATTHIESEN (*Pogg.* **103**, 428; *C.-B.* **1858**, 411; *J. B.* **1858**, 108). S. a. J. KÖNIGSBERGER u. O. REICHENHAIN (*N. Jahrb. Miner.* **1906** II, 20; *C.-B.* **1906** IIb, 1213). — Formel für den elektrischen Widerstand: J. KÖNIGSBERGER (*Ber. d. physik. Ges.* **5**, (1907) 386; *C.-B.* **1908** I, 3). Spez. Widerstand: 12; für Bleistiftmasse bei 0°: 223 bis 1000. Nimmt mit der Temp. stark ab. HANICHI MURAOKA. Für Graphitpulver: $21.9 \times (1-0.0013\,.\,t)$, für festen Graphit $12.20 \times (1-0.000739\,t + 0.000000273\,t^2)$. Der spez. Widerstand des Graphitpulvers sinkt bei der Erwärmung weit weniger als der des amorphen Kohlenstoffs. F. STREINTZ (*Monatsh.* **21**, 461; *C.-B.* **1900** II, 553). Für Graphit: 0.0028. K. BÄDEKER (*Ann. Phys.* [4] **22**, 749; *C.-B.* **1907** Ib, 1567).

Ist thermoelektrisch negativ gegen andere Kohlensorten. HANICHI MURAOKA. — Stellung in der VOLTA'schen Spannungsreihe gegen natürliche Sulfide: W. SKEY (*Chem. N.* **23**, 255; *J. B.* **1871**, 122). — EMK. gegen Au und Platin: A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*N. Cimento* [3] **12**, (1882) 181; *Wied. Ann. Beibl.* **7**, 120; *J. B.* **1883**, 207).

ϑ) *Löslichkeit.* — Unl. in Teer, Phenanthren, Chrysen, Pyren, Picen und Triphenylen; anscheinend l. in Dekacylen. I. OSTROMYSSLENSKY (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, 288; *C.-B.* **1907** IIb, 1488).

ι) *Verhalten beim Erhitzen.* — ELSNER (*J. prakt. Chem.* **99**, 257; *J. B.* **1866**, 35) nimmt an, daß Graphit im Porzellanfeuer flüchtig sei, da Porzellan in zuvor geglühten graphithaltigen Kapseln sich schwärzt. Dagegen beruht diese Schwärzung nach V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 450; *J. B.* **1866**, 22) auf der Verflüchtigung eines Kohlenwasserstoffes, von dem der Graphit durch Glühen allein nicht befreit werden kann. — Bei der Behandlung von diamantartigem Bor mit Cl bei Weißglut beobachtete BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 4), daß ein Teil der Graphitkristalle sich in einiger Entfernung vom Einwirkungsorte abgesetzt hatte; er schreibt dies indessen einer vorübergehenden B. einer Doppel-Verb. von Cl mit C und Bor zu. — Die reineren Arten des Graphits zeigen öfter

einen Glühverlust, der im Vergleich zu den erdigen Stoffen sehr bedeutend ist. C. RAMMELSBERG (*Ber.* **6**, 187; *J. B.* **1873**, 239). — Im elektrischen Flammenbogen verflüchtigt sich Graphit. DESPRETZ. — Auch SILLIMAN und HARE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **10**, (1826) 110) hatten bei Anwendung von Graphit als Anode des Deflagrators an der Kathode geschmolzene Kügelchen von Graphit erhalten; der angewandte Graphit war übrigens nicht aschefrei gewesen. Die geschmolzenen, Glas ritzenden, die Elektrizität nicht leitenden, teils schwarzen und vom Magneten anziehbaren, teils farblosen, durchsichtigen, nicht magnetischen Kügelchen, die SILLIMAN durch Erhitzen von Graphit im Knallgasgebläse erhalten hatte, waren wohl nur geschmolzene Asche, wie VANUXEN (*Schw.* **43**, (1825) 253) annahm, der auch die durch Verflüchtigung mittels des Deflagrators erhaltenen Kügelchen dafür hielt, wogegen jedoch HARE anführt, daß sie beim Verbrennen im Knallgase nur sehr wenig Rückstand hinterließen und bei starkem Erhitzen mit KNO_3 unter B. von K_2CO_3 und wenig Fe_2O_3 verpuffen. — Vgl. a. C. J. WOODWARD (*Chem. N.* **25**, 127; *Am. Chemist* **2**, 454; *J. B.* **1872**, 158); E. PRIME (*Am. Chemist* **3**, 64; *J. B.* **1872**, 158); DUMAS (*Compt. rend.* **74**, 128 u. 137; *Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, (1872) 94; *Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 592; *J. B.* **1872**, 219) und bei Kohlenstoff und Sauerstoff.

b) *Kolloider.* — Hält sich wochen- und monatelang in Suspension und läuft durch jedes Filter. — Auf Zusatz von HCl erfolgt Ausflockung, doch ist der Graphit dann immer noch so fein, daß er beim Trocknen eine harte M. bildet. E. G. ACHESON (*J. Franklin Inst.* **164**, (1907) 375; *C.-B.* **1908** I, 210).

III. Diamant. a) *Natürlicher.* — Übersicht über die physikalischen Eigenschaften des Diamanten: W. CROOKES (*Chem. N.* **92**, 135, 147 u. 159; *C.-B.* **1905** II, 1312). — Der Gehalt an C nimmt von der Cellulose bis zum Diamant zu. J. BAY u. J. ALIX (*Compt. rend.* **140**, 377; *C.-B.* **1905** I, 954).

α) *Verschiedene physikalische Eigenschaften.* — Meist farblose durchsichtige, oft wasserhelle, doch auch gefärbte (meist grau oder braun, aber auch gelbrot und blau, selten schwarz) und (in verschiedenen Graden) minder durchsichtige Kristalle. KRAUT. — Von eigentümlichem Glanze; selten derb, in schwarzen oder bräunlich-schwarzen bis zu 1 kg schweren Körnern und Bruchstücken (*Karbon, Karbonat, Karbonado* der Steinschleifer). RIVOT (*Ann. Min.* [4] **14**, 423; *J. B.* **1849**, 715). Der größte bisher, und zwar am 15. Juli 1895 in einem Diamantfelde der Provinz Bahia gefundene schwarze Diamant wog 630 g = 3073 Karat. Seine Oberfläche ist teils rauh, teils glatt, seine Form abgerundet. Der rauhe Teil der Oberfläche zeigt u. Mk. den Anblick einer M., aus welcher im weichen, pastenförmigen Zustande Gase entwichen sind. Die Oberfläche gleicht derjenigen der mkr. Diamantkörner, welche auf künstlichem Wege (s. S. 493) erhalten werden. Der Diamant ist porös und hatte bis zum 23. September 1895 bereits ungefähr 19 g an Gew. verloren. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **121**, 449; *C.-B.* **1895** II, 944). Über einen schwarzen Diamanten, an dem durch Pressen und Reiben zweier Exemplare gegeneinander den natürlichen vollkommen gleiche Streifen hergestellt werden konnten: DAUBRÉE (*Compt. rend.* **84**, (1877) 1277; *Z. Kryst.* **2**, (1878) 106; *J. B.* **1877**, 1256). — Die brasilianischen Diamanten primärer Lagerstätte unterscheiden sich durch Rauheit der Flächen, Schärfe der Kanten und eine oberflächliche grünblaue Färbung von den auf sekundärer Lagerstätte gefundenen. GORCEIX (*Compt. rend.* **93**, 981; *J. B.* **1881**, 1345). — Man findet sowohl in Brasilien als auch am Kap durchsichtige Diamanten, welche verschiedenartige, meist schwarz gefärbte Einschlüsse enthalten. Diese Einschlüsse stellen eine vom Diamant verschiedene Varietät des C dar, denn beim Erhitzen des fein gepulverten [wichtig!] Materiales auf eine 200° unter der Verbrennungstemperatur des Diamanten liegende Temp. wurde das Entweichen von CO_2 konstatiert, welches bald aufhörte. Nach dem Abkühlen hatte der Diamant seine graue Farbe und seine Einschlüsse verloren; er war weiß geworden. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **123**, 210; *Ber.* **29**, Ref. 767; *C.-B.* **1896** II, 574). — Gelegenlich sind in Wiskonsin an verschiedenen Stellen weiße bis weingelb gefärbte Diamanten gefunden worden. W. H. HOBBS (*N. Jahrb. Miner.* **1896** II, 249; *C.-B.* **1897** I, 397). Die in dem Peridoditstock von Murfreesboro, Pike County, Arkansas, gefundenen Diamanten sind meist weiß und ganz rein; daneben finden sich aber auch gelbe und graue bis vollkommen schwarze. G. F. KUNZ u. H. S. WASHINGTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 275; *C.-B.* **1907** IIb, 1350). Vgl. a. C. ZERRENNER (*N. Jahrb. Miner.* **1870**, 230; *J. B.* **1869**, 1186). — Um Diamanten, die einen Stich ins Gelbliche haben, farblos und dadurch wertvoller zu machen, bringt man einen Tropfen Anilintinte auf eine der

unteren Fazetten oder taucht den Stein zuerst in die Tinte und dann in W. Dies Verf., allerdings unter Anwendung von Indigo, hat schon Ferrandus Imperatus ausgeübt. Jannettaz (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, 65; *C.-B.* **1891** I, 1084).

Die Diamanten zeigen u. Mk. kristallisch-feinkörnige Struktur und kleine Hohlräume mit Oktaedern. A. Kenngott (*Miner. J. B.* **1859**, 81; *J. B.* **1860**, 742). — Die südafrikanischen Diamanten zeichnen sich unvorteilhaft durch häufige Fehler aus, teils Sprünge (craks), teils Federn (flaws), teils Flecken (specks), welch letztere sich in allen der Beobachtung zugänglichen Fällen als Einschlüsse von Eisenglanz erwiesen. Sehr häufig zerfallen fehlerfrei den Gruben entnommene Diamanten, nachdem sie Sprünge erhalten haben, vollständig in kleine Bruchstücke. E. Cohen (*9. Sitz. Oberrhein. geol. Ver.*; *N. Jahrb. Miner.* **1876**, 752; *J. B.* **1876**, 1217; *5. J.-B. Ver. Erdk. in Metz pro* **1882**; *N. Jahrb. Miner.* **1884**, Ref. I, 318; *J. B.* **1884**, 1898). — Zellgewebeartige Gebilde in einem Diamantkristall, ähnlich den beim Eintrocknen gallertartiger Substanzen entstehenden Produkten: Göppert (*Pogg.* **92**, 623; *J. B.* **1854**, 60). — Über einen gelben, in einem farblosen Diamantkristall eingeschlossenen Diamantenoktaeder: A. Kenngott (*Ber. Wien. Akad.* **10**, 182; *J. B.* **1853**, 774). — Über einen optisch einachsigen Diamantkristall, in den ein zweiter, lichtbraun gefärbter Kristall eingewachsen ist: A. Schrauf (*Miner. Mitt.* **1873**, 289; *J. B.* **1874**, 1228). — Über zwei kleine rote, in einen anderen eingewachsene Diamanten: Gardner F. Williams (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, 242; *C.-B.* **1905** I, 1610). — Über Hohlräume und gelbe kristallinische Körperchen in Diamanten: Brewster (*Instit.* **20**, 407; *J. B.* **1852**, 160). — Über einen hohlen Diamantkristall: Ch. Friedel (*Bull. soc. franç. minér.* **14**, 7; *C.-B.* **1891** I, 985). — Mkr., fadenförmige, kristallinische Einschlüsse, wahrscheinlich Schwefelkies: Harting (*N. Jahrb. Miner.* **1859**, 192; *J. B.* **1858**, 675). Vgl. a. P. v. Jeremejeff (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 275 u. 589; *J. B.* **1871**, 1130); G. Rose (*Ber.* **4**, 903; *J. B.* **1871**, 1130); A. Knop (*N. Jahrb. Miner.* **1872**, 785; *J. B.* **1872**, 1088). — Über einen Diamanten mit kleeblattartiger Zeichnung: F. v. Kobell (*Ber. Bayer. Akad.* **11**, I, 1129; *J. B.* **1872**, 1089). Die dunklen Flecken des Diamanten, welche Brewster für Hohlräume, Göppert (*Abhandl. Schles. Ges. vaterl. Kultur, Abt. f. Naturw. u. Med.* **1868/69**, 61; *J. B.* **1869**, 1186) für Gebilde pflanzlichen Ursprungs hielt, sind kleine Kristalle von bedeutend geringerer Brechbarkeit als Diamant. H. C. Sorby u. P. J. Butler (*Proc. Roy. Soc.* **17**, 291; *J. B.* **1869**, 1182); Sorby (*Ber.* **2**, (1869) 126). Ein in einem 82.5 Karat wiegenden Kapdiamanten eingelagertes dunkles dreiseitiges Blättchen, dessen eine Randseite durch fühlerartige Fäden ausgefranst ist, sieht mehr einem organischen als einem anorganischen Körper ähnlich. F. Berwerth (*Miner. Mitt.* **19**, 340; *C.-B.* **1900** II, 493). — Fast alle Diamanten zeigen u. Mk. farbige Stellen in rundlichen Partien oder Wolken, an denen sich keine organische Struktur wahrnehmen läßt. Bei grünen Diamanten werden die tief smaragdgrün gefärbten Stellen durch Glühen braun oder schwarz; beim braunen Diamanten ändert sich durch Glühen die Farbe nicht. Wöhler (*Ann.* **41**, (1842) 316). — S. a. S. 515.

Beschreibung des Koh-i-noor: Tennant (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **17**, 136; *J. B.* **1854**, 806). Maskelyne (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **22**, 278; *J. B.* **1856**, 828).

Sogenannter *anthrazitischer Diamant* (aus Brasilien?) gleicht dem Anthrazit und besteht aus 97 % C, 0.5 % H und 1.5 % O. Kugel- und zapfenförmige Massen, die zum Teil aus konzentrischen Lagen bestehen. Douhet (*Mondes*, April **1867**).

Sehr hart. Rivot. — Härte = 10. Auerbach bei Winkelmann (*Handb. Physik, Breslau* **1**, (1891) 316) und Landolt-Börnstein (*Tabellen*, 57). — Auch der sogenannte *anthrazitische Diamant* besitzt Diamanthärte. Douhet.

Leitet die Elektrizität nicht.

Unl. in Dekacylen. J. Ostromysslensky (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, 288; *C.-B.* **1907** II b, 1488).

β) *Kristallographisches.* — Kubisch (hexakistetraedrisch?). {111}, {110}, {100}, {210}, {310}, {340}, {211}, {221}, {511}, {321}, {431}, {541}, {651}. Zwillinge nach {111}. Möglicherweise beruht die hexakisoktaedrische Ausbildung auf Zwillingsbildung nach a{100} von hexakistetraedrischer Substanz. Vollkommen spaltbar nach {111}. Groth (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 13).

γ) *Spezifisches Gewicht.* —

D.	t	Bemerkungen	Beobachter
3.336			JACQUELAIN (*Compt. rend.* **24**, (1847) 1050; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 459; *J. B.* **1847/48**, 333).
3.012 3.141 3.416 3.255		Derbe Diamanten aus Brasilien (sogen. Karbonados)	RIVOT (*Ann. Min.* [4] **14**, 423; *Compt. rend.* **28**, 317; *Instit.* **17**, 73; *J. prakt. Chem.* **47**, 460; *Phil. Mag.* [3] **34**, 397; *J. B.* **1849**, 715).
3.529	15°	Von Bagagem	DUFRÉNOY (*Compt. rend.* **40**, 3; *Pogg.* **94**, 475; *J. B.* **1855**, 904).
3.492		Von Borneo	GRAILICH (*Instit.* **25**, 324; *J. B.* **1857**, 653).
1.66		Anthrazitischer Diamant	DOUHET.
3.5143			A. SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* [II] **54**, (1866) 479; *J. B.* **1871**, 257).
3.51432 ±0.00065	Mittlere D. 18°		SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **63**, 462; *J. B.* **1871**, 256).
3.520			E. H. VON BAUMHAUER (*Arch. néerland.* **8**, 1 u. 97; *J. B.* **1873**, 237; *Wied. Ann.* **1**, 466; *J. B.* **1877**, 1253).
3.44		Von Reedy Greek bei Bathurst	A. LIVERSIDGE (*Z. Kryst.* **8**, 87; *J. B.* **1883**, 1827).
3.42		Von Bingera	
3.56		Bort von Bathurst	
etwas größer als 3.3		Diamant aus dem Meteoriten von Cañon Diablo	C. FRIEDEL (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1037; *C.-B.* **1893** I, 227).
3.4701 bis 3.5585	4°		A. LIVERSIDGE (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 205; *C.-B.* **1894** I, 920).
3.48 bis 3.49		Dimantbort vom Kap	H. MOISSAN.
3.50		Schwarzer brasilianischer Diamant	
3.47 bis 3.49		Brasilianischer Diamantbort	
3.51		Geschliffener Kapdiamant	
3.518			A. WIGAND (*Wied. Ann.* [4] **22**, 64; *C.-B.* **1907** I, 1007).

D. einiger Diamanten nach E. H. VON BAUMHAUER:

D.	Korr. D.	Temp. der Luft	Temp. des W.	Bemerkungen
3.5217	3.51812	8.0	8.0	Brillant, fast farblos, vom Kap.
3.5242	3.52063	8.8	8.0	Brillant, schwach gelb, vom Kap.
3.5205	3.51727	6.8	5.2	Roher Diamant, gelblich, vom Kap.
3.5197	3.51631	9.0	6.8	Roher Diamant, kleiner, vollständig rein, vom Kap.
3.5225	3.51934	5.5	4.9	Roher Diamant, mit einem kleinen schwarzen Flecken im Innern, vom Kap.
3.5065	3.50307	9.0	7.5	Roher Diamant, mit großen Flecken und Spalten, vom Kap.
3.5178	3.51436	8.0	7.0	Roher Diamant, klar, aus zwei Kristallen gebildet, vom Kap.
3.5100	3.50383	9.0	7.5	Bort, sphäroidal, grau, durchscheinend, aber nicht durchsichtig.
3.5080	3.50329	14.0	12.0	Bort sphäroidal, weiß, vom Kap.
3.5030	3.49806	14.0	12.5	Bort, kleiner, vom Kap.

D.	Korr. D.	Temp. der Luft	Temp. des W.	Bemerkungen
3.2041	3.20053	13.0	10.0	Grauer Carbonado von Brasilien.
3.2969	3.29287	13.0	10.8	Grauschwarzer Carbonado von Brasilien.
3.1552	3.15135	13.0	11.1	Schwarzer Carbonado von Brasilien.
3.3493	3.34497	13.0	11.5	Sphäroidaler Carbonado von Brasilien.
3.2080	3.20378	13.0	12.0	Sphäroidaler Carbonado von Brasilien.
3.5111	3.50652	14.0	11.5	Graue M., halb durchscheinend, bestimmt kristallinisch.
3.5068	3.50215	13.0	11.7	Weiße M., halb durchscheinend, ein wenig kristallinisch.

Vgl. auch FEILITZSCH (*Pogg.* **87**, 206 u. 427; *Ann.* **84**, 196; *J. B.* **1852**, 251). — Für C = 12 berechnet sich die D. des Diamanten zu 3.46. PLAYFAIR (*Chem. N.* **2**, 1 u. 48; *C.-B.* **1860**, 755; *Z. Chem.* **1860**, 769; *J. B.* **1860**, 15). — Reziproker Wert der D.: $\frac{1}{D}.100 = 28.5$. E. DONATH u. J. MAYRHOFER (*Ber.* **16**, 1588; *J. B.* **1883**, 26).

Atomvolumen. — 3.4. E. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 601; *C.-B.* **1892** I, 266).

δ) *Ausdehnungskoeffizient.* — Der Diamant zeigt nicht nur eine sehr schwache Ausdehnung beim Erwärmen, sondern sein Ausdehnungskoeffizient nimmt auch mit sinkender Temp. sehr schnell ab. FIZEAU (*Compt. rend.* **60**, 1161; *Pogg.* **126**, 611; *Chem. N.* **12**, 27; *J. B.* **1865**, 21). — Linearer Ausdehnungskoeffizient nach FIZEAU:

bei −38.8°	±0°	+10°	+20°	+30°
0.000000000	0.000000562	0.000000707	0.000000857	0.000000997

bei +40°	+50°
0.000001142	0.000001286.

Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40°: 0.00000118; mittlerer Zuwachs für 1° in Hundertmillionteln: 1.44; Verlängerung der Längenheit von 0° bis 100° berechnet sich zu 0.000132. H. FIZEAU (*Compt. rend.* **68**, 1125; *Pogg.* **138**, 26; *J. B.* **1869**, 85). — Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei 40°: 0.00000354. FIZEAU (*Compt. rend.* **62**, 1101 u. 1133; *Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, 335; *Pogg.* **128**, (1866) 564; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **43**, (1867) 255; *J. B.* **1866**, 25).

ε) *Optisches.* — Besitzt stärkstes Lichtbrechungsvermögen. — Polarisiert das Licht elliptisch. DALE (*Instit.* **14**, (1846) 368; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **3**, (1847) 262; *J. B.* **1847/48**, 171).

Zeigt eine sehr glänzende Phosphoreszenz, wenn er in der Luftleere der Einw. des Induktionsfunkens ausgesetzt wird. W. CROOKES (*Chem. N.* **43**, 237; *Ber.* **14**, 1696; *J. B.* **1881**, 132). — Einige Diamanten phosphoreszieren durch die Wärme der Hand, absorbieren das Licht, wenn sie einer Kerze nahe gehalten werden und strahlen Licht aus, wenn sie gerieben werden, BOYLE; einige phosphoreszieren im Dunkeln, nachdem sie dem Sonnen- oder elektrischen Bogenlichte ausgesetzt worden sind, und alle leuchten, wenn sie an Holz, Tuch oder Metall gerieben werden. Diese Eigenschaft ist sicher keine elektrische, da sie dann nicht auftreten könnte, wenn der Diamant an Metall gerieben wird. G. F. KUNZ (*Naturw. Rdsch.* **6**, 400; *C.-B.* **1891** II, 562). — Fluoreszenz und Phosphoreszenz an Diamanten: J. H. GLADSTONE (*Rep. Brit. Assoc.* **29**, 69; *J. B.* **1860**, 742). Über Phosphoreszenz an einem 92-karatigen wasserhellen Diamanten: A. M. EDWARDS (*La Nat.* **12**, 383; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, 511; *J. B.* **1884**, 307).

Echte Diamanten erscheinen bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen hell. C. DOELTER (*N. Jahrb. Miner.* **1896** I, 211; *C.-B.* **1896** II, 255). — Wird ein gelblicher Diamant sechs Wochen lang in der Nähe einer mit 15 mg $RaBr_2$ beschickten Quarzröhre belassen, so ist eine Einw. mit Sicherheit nicht nachzuweisen. Wird der Diamant aber in das $RaBr_2$ selbst eingebettet, so wird nach 78 Tagen Dunkelfärbung beobachtet. Durch zehntägiges Erhitzen in einem Gemische von konz. HNO_3 und $KClO_3$ wird die dunkle Oberflächenschicht be-

seitigt; die ganze M. des Diamanten besitzt aber jetzt statt der gelblichen eine schwach blaugrüne Färbung, die auch vom Ra hervorgerufen worden war. Noch nach 25 Tagen wirkte der so behandelte Diamant auf eine photographische Platte ein. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **74**, 47: *C.-B.* **1904** II, 637). CH. BASKERVILLE u. L. B. LOCKHART (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **20**, 95; *C.-B.* **1905** II, 1014). — Radioaktives Bi wirkt so stark auf Diamant, daß es zur Prüfung der Echtheit von Diamanten benutzt werden kann. W. MARCKWALD (*Chem. Ztg.* **26**, 895; *C.-B.* **1902** II, 1091). Nur die schwarzen Diamanten bilden eine Ausnahme. Die vom Diamanten unter der Einw. von radioaktivem Bi ausgesandten Strahlen wirken auch auf die photographische Platte und durchdringen verschiedene Medien, wie Seidenpapier, Guttapercha, Glas usw. Die Fähigkeit der Strahlung hört mit der Entfernung der radioaktiven Substanz sofort auf. Setzt man Diamanten dem Magnesiumlichte aus, so zeigen manche Phosphoreszenz, aber ihre Strahlen wirken nicht auf die photographische Platte. O. ROSENHEIM (*Chem. N.* **86**, (1902) 247; *C.-B.* **1903** I, 4).

Brechungsindizes. — Nach WALTER (*Wied. Ann.* **42**, (1891) 505) und WÜLFING (*Miner. Mitt.* **15**, (1896) 350):

	WALTER	WÜLFING		WALTER	WÜLFING
A: n	2.4025	2.4024	E: n	2.4269	2.4269
B: n	2.4074	2.4076	F: n	2.4354	2.4354
C: n	2.4100	2.4104	G: n	2.4514	2.4513
D: n	2.4173	2.4175	H: n	2.4648	2.4652

Zunahme mit der Temp. nach: $n_t = n_{t^0} \times [1 + 7.710^{-6} (t - t^0)]$. SELLA (*Atti dei Linc.* [4] **7**, (1891) II, 300; *Z. Kryst.* **23**, (1894) 193). — n = 2.4135 rot, n = 2.4195 gelb, n = 2.4278 grün. Für Diamant ist der Brechungsindex beim Austritt des Strahls in die Luft etwa $\frac{1}{2.4}$, d. h. ungefähr der Sinus von 25°. Dieser ist die Ursache der zahlreichen Lichtreflexe im Innern eines geschliffenen Diamanten. P. GROTH (*Physik. Kryst.*, 3. Aufl., Leipzig **1895**, 29). Brechungskoeffizient: 2.439 (ber. 2.434); Elliptizitätskoeffizient: 0.0180; Verhältnis der Amplituden (Konstante): 0.0190; Hauptinzidenz: 67°30'. JAMIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **29**, 263; *J. B.* **1850**, 143).

Newtonsches Refraktionsäquivalent. — $M = \frac{n^2-1}{d} = 0.001820$, $m = \frac{n-1}{d} = 0.000529$. A. SCHRAUF (*Pogg.* **133**, 479; *J. B.* **1868**, 117). — Im Diamant ist das Refraktionsäquivalent des C eigentümlicherweise nur 5.0, während es in den Kohlenwasserstoffverbindungen in dem Maße wächst, in dem der Gehalt an H abnimmt. GLADSTONE (*Chem. N.* **42**, 675; *J. B.* **1880**, 185).

Das Dispersionsäquivalent des Diamanten ist sehr viel kleiner, als man nach Analogie mit organischen Verbb. von großem Gehalte an C erwarten sollte. A. SCHRAUF (*Wied. Ann.* **22**, 424; *J. B.* **1884**, 299).

Optisches Instrument zum Nachweise von Diamantimitationen: T. THORP (*Engl. P.* 18980 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 886; *C.-B.* **1896** I, 231).

ζ) *Thermisches.* 1. *Spezifische Wärme.* — 0.147, FAVRE u. SILBERMANN (*Compt. rend.* **24**, (1847) 1081; *J. B.* **1847/48**, 50); zwischen 8° und 98°: 0.14687, V. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 450; *J. B.* **1866**, 72); 0.147, P. J. VAN KERCKHOFF (*Arch. néerland.* **2**, 280; *J. B.* **1867**, 29); 0.1455, 0.1483, 0.1506, 0.1488, 0.1512, 0.1422, A. BETTENDORF u. A. WÜLLNER (*Pogg.* **131**, 293; *J. B.* **1868**, 68); 0.10415, CARBONELLI (*Atti Soc. Ligust.* **2**, 1; *C.-B.* **1892** I, 148; *Gazz. chim. ital.* **22**, 123; *C.-B.* **1892** I, 734); bei 10.7°: 0.1128. A. WIGAND (*Ann. Phys.* [4] **22**, 64; *C.-B.* **1907** I, 1007). — Nach H. F. WEBER (*Ber.* **5**, 303; *Pogg.* **147**, 311; *Arch. phys. nat.* **44**, 172; *Phil. Mag.* [4] **44**, 251; *J. B.* **1872**, 53; *Programm zur 56. Jahresfeier der Akad. Hohenheim* **1874**, 1; *J. B.* **1874**, 63; *Pogg.* **154**, 367 u. 553; *Phil. Mag.* [4] **49**, 161 u. 276; *Arch. phys. nat.* [2] **54**, 406: *J. B.* **1875**, 52):

bei	0°	50°	100°	150°	200°
	0.0947	0.1435	0.1905	0.2357	0.2791

bei	−50.5°	−10.6°	10.7°	33.4°	58.3°	85.5°
	0.0635	0.0955	0.1128	0.1318	0.1532	0.1765
bei	140.0°	206.1°	247.0°	606.7°	806.5°	985.0°
	0.2218	0.2733	0.3026	0.4408	0.4489	0.4589

Bei t°: $\gamma_t = 0.0947 + 0.000994\,t - 0.00000036\,t^2$. — Abhängigkeit der mittleren spez. Wärme zwischen 0° und t°: $c_{at} = 0.0947 + 0.000497\,t + 0.00000012\,t^2$. WEBER. S. a. DE LA RIVE u. MARCET (*Arch. phys. nat.* [2] **44**, 236; *J. B.* **1872**, 54).

2. *Atomwärme.* — 1.76, V. REGNAULT; 1.78. A. BETTENDORF u. A. WÜLLNER.

3. *Oxydationswärme.* — 7824 Einheiten, FAVRE u. SILBERMANN (*Compt. rend.* **24**, (1847) 1081; *J. B.* **1847/48**, 50); ANDREWS (*Chem. Gaz.* **1849**, 407; *Instit.* **17**, 382; *Ann.* **72**, 210; *J. B.* **1849**, 28); 7770.0 cal (für 1 g), FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 357; **36**, 5; *J. B.* **1852**, 19); 932.4 bis 945.5 Kal. E. PETERSEN (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 601; *C.-B.* **1892** I, 266). — $C_2 (= 12 g) + O_2 = C_2O_4 + 94.31$ Kal. BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **108**, 1144; *C.-B.* **1889** II, 177; *Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, 80; *C.-B.* **1889** II, 734).

η) *Verhalten beim Erhitzen.* — Ganz reiner Diamant verbrennt vielleicht ohne Rückstand; unreiner hinterläßt 0.05 % bis 0.2 % Asche, z. T. als rotgelbes Pulver, z. T. in strohgelben Kristallteilchen. DUMAS u. STAS. — Klarer Diamant hinterläßt kaum, anderer 0.08 % bis 0.15 % rötliche Asche. ERDMANM u. MARCHAND. Diese Asche besteht u. Mk. aus Blättern und Spießen und einigen rundlichen Stückchen, ist z. T. schwarz, undurchsichtig und besonders stark glänzend, z. T. braunschwarz und durchscheinend, z. T. gelbbraun, gelb oder weiß und durchsichtig. Die Stücke zeigen meistens eine besondere Struktur und stellen bisweilen ein dunkles Netzwerk dar, wie Pflanzenparenchym. Die Asche enthält SiO_2 und Eisen. PETZOLD (*J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 475). — Derber Diamant hinterließ 0.24 % bis 2.03 % gelbliche Asche aus eisenhaltigem Thon und kleinen, durchsichtigen, nicht näher bestimmbaren Kristallen. RIVOT (*Compt. rend.* **28**, 317; *J. B.* **1849**, 715). Die beim Verbrennen von sehr reinen und sehr weißen Diamanten in äußerst geringer Menge hinterbliebene Asche bestand aus kleinen weißen, stellenweise bräunlich gefärbten und mit kleinen schwarzen Flecken behafteten Flocken, von denen einzelne vom Magneten angezogen wurden; mehrere davon waren durchsichtig und einige von diesen durchsichtigen wirkten auf das polarisierte Licht. C. FRIEDEL (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 100; *J. B.* **1884**, 366). Die Asche der meisten Diamanten enthält als Hauptbestandteil Fe (Ausnahmen machte hiervon nur ein grüner, vollständig eisenfreier brasilianischer Diamantbort), außerdem Si und meist auch Calcium. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 458; *C.-B.* **1893** I, 849). — Ein Diamant, welcher normal weiß mit einem Anfluge ins Bräunliche war, nahm beim jedesmaligen Erhitzen eine deutlich rosenrote Färbung an, die 8 bis 10 Tage lang anhielt und dann wieder verschwand. HALPHEN (*Compt. rend.* **62**, 1036; *Pogg.* **128**, 176; *J. prakt. Chem.* **98**, 228; *J. B.* **1866**, 911). — Schmutziggelbe Diamanten wurden durch Glühen in H oder Cl vorübergehend entfärbt, nahmen aber am Tageslichte ihre Färbung wieder an. Ein 1867 in Paris ausgestellter Diamant verlor im diffusen Tageslichte binnen wenigen Minuten seine rosenrote Farbe, gewann sie aber nach Erhitzen in Asbest wieder. FLIGHT u. N. ST. MASKELYNE (*Ber.* **6**, 1413; *J. B.* **1873**, 1137). Einige brasilianische Diamanten zeigen tiefgrüne Flecken, welche beim Erhitzen (schon beim F. des Cd) unter Luftabschluß braun werden; andere zeigen nahe der Oberfläche schwarze Flecken; wenn man letztere bloßlegt und der Lötrohrflamme aussetzt, verschwinden sie sofort; sie scheinen daher aus einer kohligen M. zu bestehen. C. FRIEDEL (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 100; *Ber.* **17**, Ref. 99; *J. B.* **1884**, 366). Geschliffene, etwas gelbliche Diamanten erleiden beim Erhitzen in H meist eine geringe Farbenveränderung; sie werden lichter und nehmen ein blasseres Gelb an; manchmal verlieren sie auch ihre Klarheit und werden milchigtrübe. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 460; *Ber.* **26**, Ref. 221; *C.-B.* **1893** I, 850; *Der elektrische Ofen*, 117). Erhitzt man Diamanten im gewöhnlichen Leuchtgase, so bedecken sie sich mit einem schwarzen Beschlage, welcher der Gasretortenkohle ähnlich ist, und bei den Verss., ihn durch Abreiben zu entfernen, nur z. T. abgelöst werden konnte. Das Gew. des Diamanten wird hierdurch erhöht; man kann aber den Beschlag entfernen und damit gleichzeitig das ursprüngliche Gew. des Diamanten wiedererhalten, wenn man ihn auf einem Platinbleche vorsichtig an der Luft bis zur Rotglut erhitzt. Beim Erhitzen in CO_2 wird der Diamant durch den von der Zers. des CO_2 herrühenden C angegriffen. Der Diamant verbrennt leicht an der Luft auf einem Platinbleche, wenn man dieses mit einer Lötrohrflamme bis zur Rotglut erhitzt. Der Rückstand der unvollständigen Verbrennung ist immer weiß und glasig, bläht sich niemals auf und schwärzt sich in keinem Falle. MORREN (*Compt. rend.* **70**, 990; *Ber.* **3**, 503; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 192; *C.-B.* **1870**, 340; *Instit.* **38**, 137; *Dingl.* **197**, 22; *Chem. N.* **21**, 225; *Z. Chem.* [2] **6**, 373; *J. B.* **1870**, 288 u. 1267). — Beim Erhitzen unter Luftabschluß zerspringt der Diamant mit heftiger Detonation; bei Luftzutritt in der Muffel eines Probierofens wird er erst rotglühend (und ist dann nicht mehr erkennbar, weil er dieselbe Farbe annimmt wie der Thonscherben), dann mit dem stärksten Lichte weißglühend; er behält Farbe und Glanz, bis er allmählich verschwindet, wobei er zuletzt noch aufglüht wie der noch glimmende Docht einer Kerze, wenn er verlöscht. Eine auch nur geringe stellenweise Schwärzung oder Umwandlung in Graphit konnte nicht

beobachtet werden. Auch vor dem Lötrohre läßt sich der Diamant verbrennen, ohne eine Schwärzung zu erleiden. Der Carbonado spritzte, als er weißglühend geworden war, feine staubartige Teile umher und erhielt feine Auswüchse. G. ROSE (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 516; *J. B.* **1872**, 213).

Wird Diamant der Flamme eines sehr starken Knallgasgebläses auf einer Unterlage von Kalk oder Reißblei ausgesetzt, so verbrennt er schnell; der noch unverbrannte Teil ist an den Ecken abgerundet und rauher geworden, hat viel von seinem Glanze verloren und zeigt viele Sprünge, den Blätterdurchgängen entsprechend. Ob oberflächliches Schmelzen eingetreten, ist nicht bestimmt. SILLIMAN. Diamant, der auf MgO dem Knallgasgebläse ausgesetzt wird, schwärzt sich und zersplittert in Stücke von muscheligem Bruche; auf Pfeifenthon erhält er viele Einschnitte und erscheint etwas geschmolzen. MURRAY (*Ann. Phil.* **22**, (1823) 463). — Läßt man einen Diamanten im Knallgasgebläse größtenteils verbrennen, so hat der Rückstand abgeschmolzene Ecken und erscheint zur Hälfte geschmolzen. MARX (*Schw.* **47**, (1826) 324). — Im Wasserstoff- oder Kohlenoxydknallgasgebläse verschwindet er, ohne vorher zu erweichen. JACQUELAIN (*Compt. rend.* **24**, 1050; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 459; *J. B.* **1847/48**, 333). — Erhitzt man Diamanten in Kohlestaub mit dem Knallgasgebläse auf 2000°, so bedecken sie sich manchmal mit einer Schicht, die nicht aus Graphit besteht. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **117**, 423; *Ber.* **26**, Ref. 764; *C.-B.* **1893** II, 909). — Ein Diamant zeigt sich nach dem Erhitzen in einem mit MgO gefüllten Tiegel vollständig unverändert; wird er dabei aber in ein Platinblech eingewickelt, so nimmt das Pt etwas C auf und der Diamant ändert sein Aussehen vollständig; seine Oberfläche ist leicht geschwärzt und im Innern ist er von schwarzen Streifen leicht durchzogen. Die $D.^{18}$ war durch das Glühen in MgO von 3.480 auf 3.473, durch Glühen bei Berührung mit Pt auf 3.458 gesunken. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **63**, 462; *J. B.* **1871**, 256).

Diamant erweicht zwischen den Kohlespitzen einer starken Batterie, wird koksartig, vermindert sein spez. Gew. von 3.336 auf 2.678, bleibt so hart, daß er Glas ritzt, ist aber bröcklig. JACQUELAIN. Bei Anwendung einer Batterie von 500 bis 600 Elementen wird er zu Graphit und schmilzt zu kleinen Kugeln. DESPRETZ. — Trägt die eine der Kohlen, die schwach ausgehöhlt ist, einen Diamanten von 100 bis 200 mg und nähert man die Kohlen langsam einander, um den Diamanten allmählich zu erhitzen, so daß er nicht gleich springt, so quillt der Diamant, ohne zu schmelzen, auf und bedeckt sich mit schwarzen, aus Graphit gebilden Massen. Dieser Graphit besteht aus hexagonalen Blättchen, die sich leicht voneinander trennen und in gewöhnlicher Weise in Graphitsäure verwandeln lassen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **117**, 423; *C.-B.* **1893** II, 909). — Zwischen den Kohlenspitzen einer kräftigen Batterie nimmt Diamant allmählich an Vol. zu, schwillt dann plötzlich zu acht- bis zehnfacher Größe an und wird glasartig, weiß, undurchsichtig, bleibt aber für Elektrizität nicht leitend; er zersplittert mitunter auch zu kohleartigen Bruchstücken. GASSIOT (*Chem. Gaz.* **1850**, 338; *Pharm. C.-B.* **1850**, 893; *Instit.* **18**, 327; *J. B.* **1850**, 252). — Unterwirft man Diamanten in der Luftleere der Einw. von Induktionsströmen, so phosphoreszieren sie sehr schön. Häufig überzieht sich dabei die Oberfläche mit einer sehr dünnen schwarzen Schicht, welche durch Oxydationsmittel, die amorphen C nicht oxydieren, nicht entfernt werden kann. Die schwarze Schicht läßt sich aber durch Digestion mit einem w. Gemisch von $KClO_3$ mit konz. HNO_3 entfernen, besteht also aus Graphit. Auf diesem Wege geschwärzte Diamanten nehmen nach jahrelanger Aufbewahrung wieder hellere Farbe an. W. CROOKES (*Chem. N.* **74**, 39; *C.-B.* **1896** II, 528). — Bringt man einen Diamanten in den Brennpunkt eines Kathodenstrahlbüschels, so wird er zuerst rotglühend, dann weißglühend und verwandelt sich schließlich unter Funkensprühen in schwarze Kohle. Die Umwandlungstemperatur, mit einem optischen Pyrometer bestimmt, betrug 1890°. Während der Erhitzung werden beträchtliche Mengen von Gas abgegeben, die jedoch auch aus den Wänden der Röhre oder den Elektroden herrühren mögen. Irgendwelche charakteristische neue Linien konnten in dem Spektrum dieses Gases nicht beobachtet werden. CH. A. PARSONS u. ALAN A. CAMPBELL SWINTON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 184; *C.-B.* **1908** I, 1446). — S. a. C und Sauerstoff.

b) *Künstlicher.* — An Kriställchen aus geschmolzenem Fe beobachtete MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 8, (1896) 289, 306, 466; *Traité chim. minér.* **2**, (1905) 206) gerundete Oktaeder und Hexaeder; an solchen aus Silikatschmelzen FRIEDLÄNDER (*Z. Kryst.* **33**, (1900) 490) Oktaeder, seltener Tetraeder; auch HASSLINGER (*Ber. Wien. Akad.* 111, (1902) 619; *Z. Kryst.* **40**, (1904) 643) bekam aus Silikatschmelzen Oktaeder. GROTH (*Chem. Kryst.* **1**, (1906) 13).

Das nach (1) erhaltene Prod. stellte Oktaeder (D. 3.5) mit gekrümmten Flächen dar, zeigte die Härte des Diamanten und lieferte beim Verbrennen 97.85 % Kohlendioxyd. J. B. HANNAY.

Nach (2, a) ist die Ausbeute an Carbonados, welche wenig glänzend und körnig sind und in punktierten Platten oder in Massen von muscheligem Bruche und D. 2.5 bis 3.5 erscheinen, etwas größer als sonst. H. MOISSAN. — Die nach (2, b) erhaltenen Bruchstücke sind teils schwarz gefärbt, teils durchsichtig; die ersteren haben eine rauhe Oberfläche, grauschwarze Farbe, ähnlich der von gewissen Carbonados, und D. 3 bis 3.5. Sie ritzen Rubin. Einige von tiefschwärzerer Färbung zeigen krumme Flächen. Die durchsichtigen Bruchstücke scheinen in dünne Stückchen zerbrochen zu sein, haben Fettglanz und zeigen auf ihrer Oberfläche parallele Streifen und manchmal dreieckige Eindrücke; meist sind sie von einer Schicht von schwarzem C umgeben. Die Bruchstücke verschwinden beim Erhitzen in O auf 1000°. Beim Verbrennen der durchsichtigen Fragmente bleibt eine schwach ockergelb gefärbte M. zurück, die meist noch die Form des kleinen Kristalles zeigt und die das Aussehen der Asche hat, die nach dem Verbrennen unreiner Diamanten zurückbleibt. — Die in dem Bleibad in die Höhe steigenden Kügelchen liefern nach Behandlung mit Säuren unter allen Verss. die meisten Diamanten, darunter einen von 0.5 mm Größe, der nach einigen Monaten zersprang, ähnlich wie dies bei den Kapdiamanten beobachtet wird. Einzelne Exemplare mit glatter und glänzender Oberfläche ließen Kristallformen erkennen (vielleicht ein hemiedrisch entwickeltes Trapezoeder, BOUCHARDAT), andere zeigten Narben und Vertiefungen. Im polarisierten Lichte sind diese Diamanten teils farblos, teils zeigen sich leichte Färbungen, die auf Spannungen im Innern derart entstandener Kristalle zurückzuführen sind. Im ganzen lieferten die verschiedenen Verss. 15.5 mg harten C, darunter etwa $^1/_{10}$ schwarze Diamanten, unter den durchsichtigen viele mit schwarzen Flecken. Wie die natürlichen Diamanten sind auch diese unangreifbar durch ein Gemisch von $KClO_3$ und rauchender HNO_3, durch eine die des Korunds übersteigende Härte ausgezeichnet und liefern bei der Verbrennung CO_2. 15.5 mg gaben 0.0025 g Asche und 0.0496 g CO_2 (ber. 0.0477). — Die durch Granulation von Gußeisen im Kleinen erhaltenen Diamanten sind klein, teils durchscheinend, teils schwarz. Einige zeigen eine merkwürdige Regelmäßigkeit; u. a. wurde ein Oktaeder erhalten, dessen größter Durchmesser 0.016 mm betrug. Der Kristall sank in Methylenjodid unter, ritzte Rubin, zeigte den Glanz und das Aussehen des Diamanten und verbrannte vollständig zu CO_2. 0.0057 g gaben 0.0205 g CO_2 (ber. 0.0209). — Bei Anwendung eines kupfernen Zylinders werden nur durchsichtige Diamanten gewonnen. H. MOISSAN. — Die kleinen Kristalle, welche man nach (2, c) erhält, sind nicht zahlreich, ähneln aber um so mehr den kleinen Bruchstücken von durchsichtigem Diamant, die man in der blauen Erde vom Kap findet. H. MOISSAN. — Weder MARSDEN noch MOISSAN haben wohl wirkliche Diamanten dargestellt, denn die nach diesen Verff. entstehenden Kristalle sind in ihrer ganzen Ausdehnung doppelbrechend. C. COMBES (*Monit. scient.* [4] **17**, 785; *C.-B.* **1903** II, 1410).

Die nach (2, d) erhaltenen durchsichtigen Rückstände kristallisieren bald in kleinen regulären Oktaedern von geringem Durchmesser (nicht über 5 μμ), bald in Splittern von größerem Durchmesser (bis 0.5 mm). Diese Kristalle verbrennen in O zu CO_2, absorbieren Licht, geben mit polarisiertem Lichte keine Färbung, sind sehr hart, ritzen Korund, sind aber sehr zerbrechlich. ROSSEL. — Aus ungehämmertem Stahl lassen sich neben FeC_4 und wahrscheinlich Fe_3C_2 eine Anzahl von Kohlenstoffmodifikationen isolieren, darunter mkr. kleine schön ausgebildete Oktaeder, welche in Methylenjodid untersinken und beim Verbrennen sehr wenig Asche hinterlassen. Aus gewalztem Stahl werden Diamanten in kleinen Mengen, und zwar nur als Bruchstücke, aber mit deutlich erkennbarer Diamantstruktur gewonnen. Im allgemeinen liefert ungehämmerter und ungewalzter Stahl deutliche Diamantoktaeder, gehämmerter Stahl scharfe Diamantsplitter. L. FRANK (*St. u. Eisen* **16**, 585; **17**, 485; *C.-B.* **1896** II, 573; **1897** II, 251).

Die nach (2, e) erhaltenen Kristalle sind durch eine narbige Oberflächenbeschaffenheit ausgezeichnet. — Die mit einem zwischen Metallelektroden erzeugten Lichtbogen geschmolzene Kohle erstarrt zu kleinen erbsengroßen Kügelchen von enormer Härte und der Kristallstruktur der natürlich vorkommenden Carbonados. A. Ludwig. — Weiße, wenig glänzende Partikel, die u. Mk. bei polarisiertem Lichte in prachtvollen Farben erstrahlen und den den Diamanten eigenen Fettglanz erkennen lassen. Regelmäßige Kristallformen sind nur vereinzelt wahrnehmbar; die Diamanten besitzen vielmehr unregelmäßige Gestalt mit rauher, warziger Oberfläche. Auffallend ist die Größe der Diamanten, die geringe Menge der bei der Verbrennung zurückbleibenden Asche und deren Gehalt an Fe_2O_3 und SiO_2, deren Nachweis manchmal kaum möglich ist, während MgO stets deutlich nachzuweisen ist. Schwarze Diamanten fehlten vollständig. Es lieferten

g Substanz	0.0152	0.0086	0.0180	0.0119	0.0072	0.0209
g CO_2	0.0557	0.0323	0.0690	0.0454	0.0276	0.0754.

Die aus Titanlegierungen erhaltenen Kristalle zeichnen sich durch prachtvolles Feuer aus. H. Hoyermann.

Nach (3, b) gewonnene Diamanten zeigten vielfach die bekannten viereckigen Eindrücke, manche auch schwarze Flecken; andere wieder zersprangen mehrere Wochen nach ihrer Darst. Alle synthetischen Diamanten (nach (3, b) und (3, d) dargestellt) besitzen ein charakteristisches fettes Aussehen und einen hohen Brechungsindex. Sie zeigen im polarisierten Lichte stets eine sehr schwache Doppelbrechung, deren Größe eine wechselnde ist und in keiner Beziehung zur äußeren Form der Kristalle steht. H. Moissan. — Die Zuverlässigkeit der Analysen ist zu bestreiten; in den optischen Befunden ist mehr ein Beweis gegen als für die Existenz eines wirklichen Diamanten zu sehen. Der Diamant Moissans ist wahrscheinlich ein Analogon zu dem Siliciumkarbid mit 14.34 % Si und 84.95 % Kohlenstoff. C. Combes (*Monit. scient.* [4] **19** II, 492; *C.-B.* **1905** II, 508). — Durch Explosionsversuche in Stahlzylindern wurde ein Druck von 8000 Atm. und eine Temp. von 5400° erreicht. Die Unters. der Rückstände ergab einen kristallinischen Stoff, der nicht SiC_2, sondern chemisch und kristallographisch Diamant war. Crookes (*Proc. Roy. Soc.* [A] **76**, 458; *C.-B.* **1905** II, 1153). — Durch Berechnung der verschiedenen Vol., die Schale und Inneres einer Eisenkugel bei der Abkühlung vom Schmelzfluß bis zur vollständigen Erstarrung einnehmen müssen, findet man, daß für einen Teil des geschmolzenen Fe in der Tat der hohe Erstarrungsdruck zu bestehen scheint, den Moissan zur Erklärung der Diamantenbildung für die ganze Masse angenommen hat. In Übereinstimmung mit der Berechnung steht, daß sich die Diamanten nur im innersten Kern der Eisenmasse fanden. Ch. M. Van Deventer (*Chem. Weekbl.* **4**, 211; *C.-B.* **1907** Ib, 1773).

Nach (4, c) durchsichtige und wasserhelle Oktaeder bis zu etwa 0.05 mm Größe. Ritzen Rubin. Vertragen Glühhitze, verbrennen aber im Sauerstoffgebläse. R. von Hasslinger.

Die nach (5) erhaltene Masse, deren D. durch die Behandlung von 1.52 auf 2.28 gestiegen war, lieferte nach der Behandlung mit Säuren einen Rückstand, aus dem die schwersten Teilchen, mit Methylenjodid isoliert, meist opak erschienen; einzelne waren auch durchsichtig, isotrop, polierten Korund, zeigten Andeutung von Würfelform und lösten sich nicht in Säuren. Sie verhielten sich vollkommen wie Diamant. A. Majorana.

Nach (6) werden in dem Rückstande einige Körner von schwarzen Diamanten, welche in Methylenjodid untersinken, und etwas mehr Carbonado von geringerer D. erhalten. — Rundliche Massen von schwarzem Glanze und rauher Oberfläche; die Präparate erreichen eine Größe bis zu 0.5 mm, ritzen Korund und zeigen alle Eigenschaften der Diamanten. G. Rousseau.

Nach (7) werden kleine durchsichtige, rundlich oktaedrische Kristalle mit Würfel- und Dodekaederflächen erhalten. Sie haben einen hohen Brechungskoeffizienten, werden von den gewöhnlichen Säuren, k. HFl oder geschmolzenem Alkali nicht angegriffen, hinterlassen bei dem Glühen auf dem Platinblech keinen Rückstand und sind wahrscheinlich Diamant. C. V. BURTON.

G. Chemisches Verhalten der verschiedenen Modifikationen. I. Amorpher Kohlenstoff. a) *Gegen Elemente.* — C verbindet sich mit keinem anderen Element bei gewöhnlicher Temp. Sind die Verbb. bei hoher Temp. aber einmal gebildet, so zeigen sie auch in der Hitze eine große Beständigkeit und lassen sich auch leicht mit anderen Stoffen umsetzen oder verbinden. J. THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 769). — C verbindet sich direkt mit *Wasserstoff* unter dem Einfluß eines starken Induktionsfunkens, der zwischen Kohlespitzen in H überspringt. MORREN (*Compt. rend.* **48**, 342; *J. B.* **1859**, 34). — Nicht der Induktionsfunken, auch nicht Erhitzen von C mit H bis zum F. des Porzellans, aber der zwischen Spitzen gereinigter Kohle in H erzeugte elektrische Flammenbogen bewirkt B. von Acetylen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **54**, 640; *J. B.* **1862**, 438; vgl. aber *Compt. rend.* **140**, 905; *C.-B.* **1905** I, 1354). — Durch Erhitzen von reiner Zuckerkohle in H bei Weißglut läßt sich CH_4 synthetisch darstellen. W. A. BONE u. J. C. CAIN (*Chem. N.* **70**, (1894) 264; *C.-B.* **1895** I, 10). Erhitzt man Zuckerkohle, die sorgfältig durch Erhitzung in Cl von H und dessen Verbb. befreit ist, in einem Porzellanrohre in H, indem man die Diffusion von Flammengasen dadurch verhütet, daß man das Rohr mit einem weiteren Porzellanrohre umgibt und daß man durch den Zwischenraum einen schnellen Strom von H leitet, so enthält das austretende Gas weder C_2H_2, noch einen anderen ungesättigten Kohlenwasserstoff, wohl aber 1% bis 2% CH_4. Läßt man elektrische Funken zwischen Kohlenelektroden in H überspringen, so enthält das Gas bei 160 Volt und Anwendung von Wechselströmen nach 30 Minuten 1.51% HCN, 9.85% C_2H_2 und C_2H_4 und 2.46% CH_4. Bei 40 bis 60 Volt steigt der Gehalt an CH_4 auf 1.62%, der an ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf 8.08% und der an HCN auf 1.00%. W. A. BONE u. D. S. JORDAN (*Chem. N.* **73**, 151; *C.-B.* **1896** I, 990). Das Gas enthält immer kleine Mengen von HCN, die wahrscheinlich von der Ggw. kleiner Mengen N in H herrühren, beträchtliche Mengen von C_2H_2 und gewisse Mengen CH_4. Die Geschwindigkeit der B. letzterer zwei Gase ist in den ersten 15 Minuten sehr groß und nimmt dann ab, bis nach 30 Minuten ein Gleichgewicht zwischen H, C_2H_2 und CH_4 erreicht wird. W. A. BONE u. D. S. JORDAN (*Chem. N.* **74**, (1896) 268; *C.-B.* **1897** I, 24; *J. Chem. Soc.* **71**, 41; *C.-B.* **1897** I, 582). Bei der Einw. von H auf festen C bei 1200° entsteht nur CH_4, im Lichtbogen daneben auch C_2H_6. Die beiden Verbb. werden gleichzeitig und in bestimmtem Verhältnis erzeugt, so lange, bis ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht ist. Der Gehalt des Gasgemisches an den verschiedenen Kohlenwasserstoffen ist dann folgender: 90% bis 91% H, 8% bis 9% C_2H_2, 1.25% CH_4, 0.25% Äthan, W. A. BONE u. D. S. JORDAN (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 162; *C.-B.* **1901** II, 394); bzw. 90% bis 91% H, 7% bis 8% C_2H_2, 1.25% CH_4 und 0.75% Äthan. W. A. BONE u. D. S. JORDAN (*J. Chem. Soc.* **79**, 1042; *C.-B.* **1901** II, 576). Bei 1700° entstehen Spuren von C_2H_2 und dann wächst die Menge des C_2H_2 proportional der Temp. bis 2800°. Die Mengen von CH_4, die sich von 1000° aufwärts bilden, sind sehr gering und scheinen um so kleiner zu sein, je reiner der C ist. J. N. PRING u. R. S. HUTTON (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 260; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1591; *C.-B.* **1907** Ia, 228; *Elektrochem. Z.* **14**, 2; *C.-B.* **1907** Ib, 1397). — Vgl. auch H. v. WARTENBERG (*Z. physik. Chem.* **61**, (1907) 366; *C.-B.* **1908** Ia, 221). — Einw. von H im Entstehungszustande auf C im Gußeisen: F. H. WILLIAMS (*Ber.* **6**, 834; *J. B.* **1873**, 241). — Verhalten gegen O, siehe C und Sauerstoff. — Die Katalyse des Knallgases durch Kohle beginnt bei etwa 275°. A. BERLINER (*Wied. Ann.* **35**, 791; *J. B.* **1888**, 43).

Von H freie reine Kohle vereinigt sich mit trocknem *Stickstoff* auch unter dem Einflusse des Induktionsfunkens und im Lichtbogen nicht; bei Anwendung H enthaltender Kohle oder bei Ggw. von H oder Wasserdampf bildet sich

zunächst C_2H_2 und aus diesem und N Cyanwasserstoff. Alkali- und Erdalkalimetalle in der Kohle veranlassen im Lichtbogen B. von Cyaniden. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 449; *Ann.* **150**, (1869) 60; *Compt. rend.* **140**, 905; **144**, 354; *C.-B.* **1905** I, 1354; **1907** Ib, 1111). Beim Erhitzen von Kohle in N wird das Gas nicht aufgenommen, wohl aber halten Lampenruß und Zuckerkohle, sowie Blutkohle gebundenen N bei hoher Temp. sehr hartnäckig zurück, wenn sie in einer Atm. von NH_3 oder N_2O erhitzt werden, wobei diese Gase zersetzt werden. Die entstehende Verb. scheint kein Paracyan zu enthalten, da dieses beim Erhitzen als $(CN)_2$ verflüchtigt werden würde. W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, 363; *C.-B.* **1893** I, 1061). BERTHELOT (*Compt. rend.* **144**, 354; *C.-B.* **1907** Ib, 1111). — Bei der gleichzeitigen Verbrennung von N und O bei Ggw. von Kohle können ganz erhebliche Mengen von N direkt mit O verbrannt werden. Das Massenverhältnis der Gase zueinander und zu der angewendeten Kohle ist von großem Einflusse auf die gebildete Menge HNO_3. W. HEMPEL (*Ber.* **23**, 1458; *C.-B.* **1890** II, 118).

Durch Vereinigung von C und *Schwefel* unter Druck bildet sich keine Spur von Kohlenstoffdisulfid. W. SPRING (*Ber.* **16**, 1002; *Bull. Acad. Belg.* [3] **5**, 492; *Bull. soc. chim.* [2] **39**, 641; *Chem. N.* **48**, 66; *J. B.* **1883**, 29). Aus einem Gemenge von Kohlenpulver und S verdampft letzterer, ehe noch die zur Verb. notwendige Temp. erreicht ist. CLEMENT u. DESORMES (*Ann. Chim.* **42**, (1802) 121; *Scher. J.* **10**, (1803) 152; *Gilb.* **13**, (1803) 73). — Beim Überleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen bildet sich Kohlenstoffdisulfid. CLEMENT u. DESORMES. Vgl. auch noch besonders BRUNNER (*Pogg.* **17**, (1829) 84); MULDER (*J. Pharm.* **23**, 62; *J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 444); WITTSTEIN (*Repert.* **66**, (1834) 62); SCHRÖTTER (*Ann.* **39**, (1841) 297); SIDOT (*Compt. rend.* **69**, (1869) 1303) und die Handbücher der organischen Chemie. — S wird von sehr reiner Kohle nur in Spuren, von weicher Kohle, welche reich an H und O ist, reichlich beim Erhitzen in dessen Dampf oder in dem von CS_2 aufgenommen. Die Menge des S, der an CS_2 und andere Lösungsmittel nicht abgegeben und auch durch Erhitzen im H nicht entfernt wird, steigt bei Anwendung von Kohle aus Filtrierpapier auf 46.60%. W. G. MIXTER.

Bringt man in *Fluor* trocknen, nicht geglühten Lampenruß, welcher durch Petroleum und sd. A. von Kohlenwasserstoffen befreit ist, so findet sofort bei gewöhnlicher Temp. unter Erglühen Verb. von C und Fl statt. Holzkohle aus leichtem Holze kann sich unter denselben Umständen ebenfalls entzünden. Die Kohle scheint das Fl zuerst zu kondensieren, und dann tritt auf einmal unter Funkensprühen die Lichterscheinung auf. Wenn die Dichte der Kohle größer ist, und wenn sich kein Staub auf ihrer Oberfläche befindet, muß man auf 50° bis 100° erwärmen, ehe die Feuererscheinung beginnt. Einmal begonnen, vollzieht sie sich mit großer Geschwindigkeit weiter. Das gebildete Gas ist CFl_4, wenn Fl im Überschusse auf C wirkt. Ein anderes, in W. beinahe unl. Gas, das von KOH nicht absorbiert wird, entsteht, wenn man Fl durch eine mit überschüssiger Kohle gefüllte rotglühende Platinröhre leitet. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **110**, 276; *Ber.* **23**, Ref. 272; *C.-B.* **1890** I, 573). — *Chlor* wirkt selbst in der Glühhitze nicht auf Kohle; höchstens bildet etwa vorhandener H anfangs etwas Chlorwasserstoff. GAY-LUSSAC u. THÉNARD; H. DAVY. Sättigt man Holzkohle mit trocknem Cl in einer heberförmigen Röhre, die man dann an beiden Enden zuschmilzt, so wird das Gas beim Erhitzen des längeren, die Kohle enthaltenden Schenkels in einem sd. Wasserbade und Eintauchen des kürzeren Schenkels in eine Kältemischung zu einer Fl. kondensiert. MELSENS (*Compt. rend.* **77**, 781; *Phil. Mag.* [4] **46**, 410; *Dingl.* **210**, 394; *J. B.* **1872**, 23). Beim Erhitzen von Zuckerkohle und Lampenschwarz in Cl nimmt die Kohle bis zu 27% Cl auf und gibt dasselbe auch bei mehrstündigem Erhitzen in der Luftleere nicht ab. Bei der Verbrennung der Cl enthaltenden Kohle bildet sich eine geringe Menge einer Verb. von C und Cl. A., Ae., $CHCl_3$, C_6H_6 entziehen der Cl enthaltenden Kohle kein Chlor, NH_3-Lsg. nur eine Spur. Beim Erhitzen der Cl enthaltenden Kohle mit Al entsteht kein $AlCl_3$. Es geht hieraus hervor, daß das Cl nicht durch Verdichtung auf der Oberfläche mechanisch von der Kohle zurückgehalten wird. Reiner C

nimmt kein Cl auf, und es ist wahrscheinlich, daß bei der Absorption von Cl durch Zuckerkohle und Lampenruß, die beide H enthalten, eine Substitution des H durch Cl stattfindet. W. G. Mixter. — Wenn man über Kohle, die mit Cl gesättigt ist, durch P_2O_5 getrockneten H leitet, bilden sich auch bei völliger Dunkelheit beträchtliche Mengen von HCl. Bei Anwendung von 50 g Kohle tritt dabei eine Abkühlung bis auf -20^0 ein. Gießt man auf mit Cl gesättigte Kohle W., so wird dieses binnen kurzer Zeit unter B. von HCl und CO_2 zerlegt. Melsens (*Compt. rend.* **76**, 92; *J. B.* **1873**, 182). S. a. Berthelot u. Guntz (*Compt. rend.* **99**, 7; *J. B.* **1884**, 209). Leitet man ein Gemisch von Cl und Wasserdampf über schwachrotglühende Kohlen, so bildet sich quantitiv HCl nach: $2Cl + H_2O + C = 2HCl + CO$, R. Lorenz (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1889) 74); oder nach: $2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2$. A. Naumann u. F. G. Mudford (*Ber.* **30**, (1897) 347). A. Naumann (*Z. angew. Chem.* **1897**, 197). — Amorpher C befördert die Übertragung von Cl auf C_6H_6 nicht. C. Willgerodt (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 539; *J. B.* **1885**, 583). — *Brom* wird von Lampenschwarz und Zuckerkohle aufgenommen, aber in geringerer Menge als Cl; beim Erhitzen in der Luftleere wird Br zu 1.49%, bzw. zu 0.26% zurückgehalten. W. G. Mixter. — Kohle übt selbst bei Weißglut keine Wirkung auf *Jod* aus. H. Davy. J wird von Lampenschwarz und Zuckerkohle, aber in geringerer Menge als Cl, aufgenommen und beim Erhitzen in der Luftleere bis auf Spuren wieder abgegeben. W. G. Mixter.

C scheint die Neigung zu haben, sich mit *Magnesium* zu verbinden, denn beim Glühen eines Gemenges von Kienruß und pulvrigem Mg in H nimmt letzteres eine dunkle Färbung an und entwickelt dann beim Auflösen in HCl ein übelriechendes Hydrid. Clemens Winkler (*Ber.* **23**, 2642; *C.-B.* **1890** II, 643). — Mischungen von C und Al verändern sich während des Erhitzens auf Rotglut nur wenig, wenn sie luftfrei sind, reagieren aber unter Rotglut, wenn ein Luftstrom darüber streicht. Die Rk. geht durch die ganze M. und zeitigt Karbid, besonders Nitrid und Oxyd. Fr. E. Weston u. H. Russell Ellis (*Chem. N.* **97**, 219 u. 233; *C.-B.* **1908** II, 1012).

Erhitzt man ein Stück *Eisen* mit Kienruß in einer reduzierenden Atm., so diffundiert C in Fe und ein Teil des Fe in C. Der Prozeß beginnt schon bei 250°; bei Rotglut verliert das Fe (Klavierdraht) an Gew., und beim Abkühlen wird C eisenhaltig. Pt reagiert gegen C nicht in analoger Weise. A. Colson (*Compt. rend.* **93**, 74; *J. B.* **1881**, 79). Zwei eiserne Scheiben absorbieren bei gegebener Temp. die gleiche Menge von C beim Erhitzen. A. Colson (*Compt. rend.* **94**, 26; *J. B.* **1882**, 87). Fester C kohlt Fe unter Rotglut nicht; die Minimalkohlungstemp. durch amorphen C liegt zwischen 1385° und 1420°. W. Hempel (*Ber.* **18**, 998; *J. B.* **1885**, 453). Sättigt man Fe mit C bei einer zwischen 1100° und 3000° liegenden Temp., so erhält man je nach der Temp. beim Erkalten verschiedene Resultate; bei 1100° bis 1200° entsteht ein Gemisch von amorpher Kohle und Graphit, bei 3000° nur Graphit in sehr schönen Kristallen. Zwischen 1100° und 3000° verhält sich schm. Gußeisen wie eine Fl., welche in dem Maße, in welchem die Temp. steigt, mehr C auflöst. Läßt man aber einen starken Druck einwirken, so werden die Kristallisationsbedingungen vollständig geändert, und man erhält kristallisierten Kohlenstoff. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 218; *Ber.* **26**, Ref. 178; *C.-B.* **1893** I, 624). Näheres siehe ds. Hdb. IV, 2 bei Fe und Kohlenstoff.

Silber nimmt bei seinem F. nur wenig C auf; beim Kp. wird etwas C gelöst und beim Erkalten als Diamant ausgeschieden. H. Moissan. — Auch geschmolzenes *Rhodium*, *Palladium* und *Iridium* lösen C auf und scheiden ihn vor dem Festwerden wieder als Graphit aus; sie verbinden sich also ebensowenig wie Pt direkt mit C unter B. von Karbiden. H. Moissan (*Compt.

rend. **123**, 16; *Ber.* **29**, Ref. 617; *C.-B.* **1896** II, 416). — Im übrigen siehe die einzelnen Metalle.

b) *Gegen Wasser, H_2O_2, Säuren, deren Anhydride und Chloride.* — Wird frisch ausgeglühte Knochenkohle mit so viel *Wasser* befeuchtet, wie sie eben absorbieren kann, und dann 48 Stunden lang in 6 bis 8 cm hoher Schicht der Einw. der Luft und des Lichtes ausgesetzt, so bilden sich nachweisbare Spuren von H_2O_2 und Ozon. P. Degener u. J. Lach (*Dingl.* **256**, 519; *J. B.* **1885**, 2052). Zuckerkohle verbrennt in einem Strome von überhitzten Wasserdämpfen oder feuchter Luft bei den Tempp., welche bei der organischen Elementaranalyse angewendet werden, leicht, dagegen im Gemenge mit CuO unter denselben Bedingungen nicht. Dubrunfaut (*Compt. rend.* **73**, 1395; *Z. Chem.* [2] **7**, 598; *Instit.* **39**, 194; *J. B.* **1871**, 258). — Bei der Einw. von Wasserdampf auf Kohle wird zuerst CO_2 und H_2 gebildet. Bei 600° erhält man neben 20.4% CO_2 nur 0.9% CO. Bei höheren Tempp. ist die Reduktion zu CO eine weit größere und überwiegt, wenn genügend viel Kohle vorhanden ist, bei weitem die Oxydation von CO durch Wasser. J. Lang (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 932, 967; *C.-B.* **1889** I, 334). — Temperaturerhöhung bei der Einw. von Kohle auf Wasser: W. Skey (*Chem. N.* **30**, 290; *J. B.* **1874**, 112). — Vorlesungsversuch, betr. die Zers. von W. durch elektrisch glühenden Kohlenstoff: Lepsius (*Ber.* **23**, 1639; *C.-B.* **1890** II, 194). — *Wasserstoffperoxyd* wird durch Holzkohle bei gewöhnlicher Temp. schnell unter Entw. von O zersetzt. G. Lemoine (*Compt. rend.* **144**, 357; *C.-B.* **1907** Ib, 1246).

Glühende Kohle verbrennt im Dampfe von *Stickstoffdioxyd* mit trüber, roter Flamme. Dulong (*Ann. Chim. Phys.* **2**, (1816) 317; *Schw.* **18**, (1816) 177; *Gilb.* **58**, (1818) 53). Einw. von NO_2 auf vegetabilische Kohle: Schönbein (*Instit.* **16**, 379; *Am. J. sci* (*Sill.*) [2] **6**, (1848) 110; *J. B.* **1847/48**, 333). — Die bei der Elektrolyse von *Salpetrigsäure* zu einem Pulver zerfallende Retortenkohle enthält O, H_2O und selbst N. Wird sie nach der Elektrolyse gewaschen und gut getrocknet, so verbrennt sie beim Erhitzen in einem Glaskolben unterhalb der Rotglut unter B. von CO_2 und CO. Die verbrannte Kohle gibt dann noch bei lebhafter Rotglut CO und CO_2 ab, ohne ihre Eigenschaften sichtbar zu verändern. H. Debray u. Péchard (*Compt. rend.* **105**, 27; *J. B.* **1887**, 321). — Wirkt auf *Stickstoffpentoxyd* nicht ein. R. Weber (*Pogg.* **147**, 113; *J. prakt. Chem.* [2] **6**, 342; *Ber. Berl. Akad.* **1872**, 454; *J. B.* **1872**, 196). — Rotglühende Kohle verbrennt in konz. *Salpetersäure* lebhaft; Kohlenpulver zers. HNO_3 selbst bei großer Kälte unter Entw. von NO_2, das frei von CO_2 ist. Schönbein (*Pogg.* **73**, (1848) 326; **100**, (1857) 12; *J. B.* **1847/48**, 333; **1857**, 63). Durch Einw. von HNO_3 auf Holzkohle erhält man eine schwarze, in W., A. u. Ae. ll. Substanz, die über 30% C, 2% oder 3% H und außerdem N enthält. Sie verbindet sich mit Alkalien, und die Lsgg. geben mit den meisten Metallen Ndd. Auch durch HCl oder H_2SO_4 wird die wss. Lsg. gefällt. A. Scott (*Chem. N.* **25**, 77; *J. B.* **1872**, 216). Bituminöse Kohle gibt mit mehr als der doppelten Menge 49%ig. HNO_3 unter starker Erwärmung und heftigem Aufschäumen sehr lebhafte Rk., die nach einiger Zeit nachläßt und durch Erwärmen beendet werden kann. Filtriert man nach dem Verdünnen, so enthält das Filtrat neben verd. HNO_3 einige anorganische Salze, während ein kohlenartiger, beim Kochen mit Lsgg. von Na_2CO_3 fast vollständig unter Entw. von CO_2 l. Rückstand hinterbleibt. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Ansäuern ein amorpher tiefbraunschwarz gefärbter Nd. aus, der etwas l. in W., ll. in h. W. ist und sich bei der Abkühlung in tiefbraunen Flocken absetzt. Der Körper, der also eine Säure ist, bildet nach dem Trocknen bei 100° eine glänzende, schwarz gefärbte, zerreibliche M. von muscheligem Bruche, verpufft beim Erhitzen auf dem Platinbleche und hinterläßt einen der ursprünglichen Substanz ähnlichen kohligen Rückstand. Das Prod. enthält N und liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub H, HCN und ein wss. nach NH_3 und C_5H_5N riechendes Destillat. Von der Humin- und Ulminsäure unterscheidet sich das Prod. in vielen Eigenschaften. R. J. Friswell (*Chem. N.* **65**, 82; *C.-B.* **1892** I, 426; *Proc. Chem. Soc.* **1892**, 9; *Ber.* **26**, (1893) Ref. 580). Bei gewöhnlicher Temp. und unter gewöhnlichem Drucke dargestellter amorpher C wird durch HNO_3

leicht oxydiert. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 289; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 466). — Gut gebrannte Holzkohle reagiert leicht mit rauchender HNO_3, wobei eine beträchtliche Steigerung der Temp. eintritt. Kocht man die Holzkohle 24 Stunden lang mit rauchender HNO_3, so geht sie vollständig in Lsg. und bei der Verd. mit W. fällt eine schwarze, amorphe, dem Mellogen ähnliche M. aus, während Mellithsäure und nicht kristallisierende Säuren in Lsg. bleiben. Selbst HNO_3, D. 1.1, kann gut gebrannte Holzkohle oxydieren; sie geht nach siebentägigem beständigen Kochen in einen schwarzen Schlamm über, der in Alkali l. ist. Die saure Lsg. enthält Mellithsäure, aber keine Oxalsäure. G. DICKSON u. T. H. EASTERFIELD (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 197, 163; *C.-B.* **1899** I, 42). Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 entwickelt Kohle Cyanwasserstoff. F. B. BURLS, R. E. EVANS u. C. H. DESCH (*Chem. N.* **68**, 75; *C.-B.* **1893** II, 645). Einw. von HNO_3 auf vegetabilische Kohle: SCHÖNBEIN. — Bei der Elektrolyse von HNO_3 bildet sich, wenn Holz- oder Retortenkohlen als Anode verwandt werden, stickstofffreies Mellogen. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*L'Orosi* **11**, 397; *C.-B.* **1889** I, 177). Vgl. auch H. DEBRAY u. PÉCHARD; F. VOGEL (*Z. angew. Chem.* **1897**, 18; *C.-B.* **1897** I, 314).

Gewöhnliche, in Cl geglühte und in N erkaltete Holzkohle gibt bei Rotglut mit *Schwefeldioxyd* ein Gemenge aus CO, COS und CS_2 neben einer kleinen Menge von freiem S. Hierbei bedeckt sich die Kohle in der Röhre mit einer Art Ruß und erleidet eine bemerkenswerte Desaggregation, indem sie sich in kleine Teile nach drei zueinander rechtwinkligen Ebenen spaltet, was wohl auf die Dissoziation des CS_2 zurückgeführt werden darf. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *J. B.* **1883**, 333). Elektrisch zur Weißglut erhitzter C verbrennt in SO_2 zu CO, während sich S als weißer, durchsichtiger Nebel abscheidet und das Vol. verdoppelt wird. LEPSIUS (*Ber.* **23**, 1637; *C.-B.* **1890** II, 194). Leitet man bei Weißglut SO_2 über C, so entweicht der gesamte S im freien Zustande neben CO_2 und CO nach: $2SO_2 + 3C = 2CO + CO_2 + 2S$. SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* **114**, 296; *C.-B.* **1892** I, 473). SO_2 bildet bei hoher Temp. zwar langsam, aber vollständig CO_2 und Schwefel. A. EILOART (*Chem. N.* **52**, 183; *J. B.* **1885**, 457). — Kohle als Katalysator für Kontaktschwefelsäure: M. BODENSTEIN u. COLIN G. FINK (*Z. physik. Chem.* **60**, 1; *C.-B.* **1907** IIb, 2019). — Bei der Einw. von konz. *Schwefelsäure* auf Holzkohle erhält man einen schwarzen Rückstand, aus dem man Mellithsäure und Benzolpentakarbonsäure gewinnen kann. A. VERNEUIL (*Compt. rend.* **118**, 195; *C.-B.* **1894** I, 467). Gleichzeitig bildet sich ein Sublimat, das aus Pyromellithsäureanhydrid besteht. GIRAUD (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 389; *C.-B.* **1894** I, 1081). C wird nur dann von H_2SO_4 angegriffen, wenn er geringe Mengen von Verunreinigungen enthält. G. TOLOMEI (*L'Orosi* **30**, 8; *C.-B.* **1897** II, 15). Retortenkohle, die durch Cl bei Rotglut gereinigt ist, liefert mit H_2SO_4 bis 100° keine Gase; gleichwohl färbt sich H_2SO_4 bei 100° ein wenig braun. Mit Säuren gewaschene und mit Cl bei Rotglut gereinigte Holzkohle wird in der Kälte nicht angegriffen, liefert aber bei 100° geringe Mengen von SO_2 und CO_2. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 206; *C.-B.* **1898** II, 171). — Elektrolysiert man H_2SO_4 mit Kohlenanoden, so kann man Konz. der H_2SO_4, Temp. und Stromdichte so wählen, daß sich an der Anode fast nur CO und CO_2 bilden. Das Gasgemisch enthält dann bis 70% CO_2, etwa 30% CO und etwa 1% O. Bei niederer Temp. tritt eine Desaggregation der Anode ein, wodurch suspendierte Teilchen von C in die Säure abgestoßen werden. Bei höherer Temp. bildet sich jedoch unter Gelb- bis Rotbraunfärbung des Elektrolyten eine Lsg. von C in H_2SO_4. Wird in diese Lsg. unter Beibehaltung der Kohlenanode eine Kathode aus Pt eingesetzt, so schlägt sich auf dieser C als zusammenhängender Überzug nieder, der erst prachtvoll die Farben dünner Blättchen, später graphitisches Aussehen zeigt. Der Nd.

enthielt H_2O, das entweder als eine Art Kristallwasser oder als ein festes, leitendes Kohlenhydrat vorhanden war. Lsg. und Nd. werden sowohl mit homogener Bogenlampenkohle, wie mit geschliffener Naturkohle und Hochofenkoks erhalten. Die Lsg. reduziert FEHLING'sche Lsg. schwach und enthält wahrscheinlich Kohlehydrate. In Umkehrung dieses Prozesses läßt sich durch Gegenüberstellen einer Platte von PbO_2 und einer Kohlenelektrode in H_2SO_4 ein Element bilden, in welchem Kohle als Lösungselektrode wirkt. Dasselbe zeigt, durch einen äußeren Widerstand von 100 Ohm geschlossen 1.03 Volt und liefert einen konstanten Strom, bis die PbO_2-Platte erschöpft ist. A. COEHN (*Z. Elektrochem.* **2**, (1895/96) 541; *C.-B.* **1896** I, 985). Die elektrolytische Lsg. von C ist nicht gelungen und sehr unwahrscheinlich. Kohle ist bisher aus einer Lsg. von C-Verbb. nicht als Kation, sondern nur als inhärenter Teil eines Kations abgeschieden worden. F. VOGEL (*Z. Elektrochem.* **2**, (1895/96) 581; *C.-B.* **1896** I, 1154). Vgl. dagegen A. COEHN (*Z. Elektrochem.* **2**, (1895/96) 616; *C.-B.* **1896** II, 4). Ein Element entsteht auch, wenn man eine von dicker PbO_2-Schicht umgebene und damit in ein leinenes Säckchen eingeschlossene Kohlenelektrode in ein durchlöchertes Kohlerohr bringt und das Ganze in ein zur Hälfte mit Stücken von Retortenkohle beschicktes und mit konz. Lsg. von NaCl und $CaCl_2$ gefülltes Glasgefäß stellt. Es gilt die Gleichung: $C + 2H_2O = CO_2 + 4H$ und $4H + PbO_2 = Pb + 2H_2O$. TOMMASI (*El. World* **28**, (1896) 556; *Elektrochem. Z.* **3**, (1896/97) 256; *C.-B.* **1897** I, 489). Aus diesen Rkk. berechnet sich keine Energieproduktion, sondern ein Energieverbrauch von 42 Kal.; außerdem können diese Rkk. nicht eintreten, da kein Reagens in dem Elemente bei gewöhnlicher Temp. auf die Kohle wirkt. C. J. REED (*El. World* **28**, 630; *C.-B.* **1897** I, 489). — Wird fein zerteilte Zuckerkohle oder Kienruß mit einer Mischung von 1 T. HNO_3 und 4 T. H_2SO_4 erhitzt, so wird die Kohle schnell zu einer schwarzen M. oxydiert. Diese ist l. in der konz. Säure, durch W. ausfällbar, unl. in verd. Säuren und Salz-Lsgg., l. in reinem W. und in wss. Alkalien. Sie ist gemengt mit einigen anderen Prodd., von welchen sie sich nicht gut reinigen läßt. BRODIE (*Phil. Trans.* **1859**, 249; *Ann.* **114**, 6; *C.-B.* **1859**, 846; *J. B.* **1859**, 68). — Gepulverte frisch ausgeglühte Holzkohle entwickelt beim starken Erhitzen mit $SO_2Cl(OH)$ viel SO_2 und CO_2, dagegen weder COS noch verdichtbare Prodd. K. HEUMANN u. P. KÖCHLIN (*Ber.* **15**, 416; *J. B.* **1882**, 233).

Halogenverbindungen: Bei der Elektrolyse konz. Lsgg. von HFl zerfällt als Anode angewandte Holzkohle oder Retortenkohle mit der Zeit von selbst in große Stücke. Ist die Kohle Kathode, so bleibt sie unverändert, während lebhaft H entweicht. Die Anodenkohle bildet nach dem Waschen mit W., Trocknen, Pulvern, wiederholtem Auskochen mit HCl und abermaligem Waschen mit W. ein unfühlbares Pulver, welches sich z. T. und mit dunkelroter Farbe in konz. H_2SO_4 löst. Mit NaOCl erhitzt, liefert es reichlich NaFl, Mellithsäure und deren gewöhnliche Derivate. Der Gehalt an Fl betrug etwa 3% der zerfallenen Kohle. Die verwendete Kohle war vorher längere Zeit bei hoher Temp. mit Cl behandelt worden und war aschefrei. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*L'Orosi* **11**, 397; *C.-B.* **1889** I, 177; vgl. a. *Gazz. chim. ital.* **13**, 22, 37; *J. B.* **1883**, 222). — Holzkohle wird durch fl. HCl nicht verändert. GORE (*Phil. Mag.* [4] **29**, (1865) 541). — Amorpher C verpufft mit Cl_2O bei gewöhnlicher Temp., BALARD (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152); greift es nicht an. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **53**, 538; *J. B.* **1861**, 142). Das entstehende Gasgemisch enthält neben sehr wenig CO_2 Chlor und Sauerstoff. BALARD. — Zersetzt wss. Lsgg. von HOCl nicht. BALARD. — In Cl geglühte Holzkohle wird von HJ nicht angegriffen. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **9**, 8, 91, 178 u. 265; *J. B.* **1867**, 351). — Reduziert J_2O_5 beim Erhitzen unter Verpuffung. Wirkt auf die bei gewöhnlichem Drucke sd. wss. Lsg. von HJO_3 nicht ein. Im geschlossenen Rohre bilden Holzkohle bei 160°, Zuckerkohle, Gaskohle, Steinkohle, Koks bei 180° und Anthrazit bei 210° J und Kohlendioxyd. DITTE (*Compt. rend.* **70**, 621; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 5; *Instit.* **38**, 92; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 318; *Ann.* **156**, 336; *Z. Chem.* [2] **6**, 303; *C.-B.* **1870**, 446; *J. B.* **1870**, 252). Die Abspaltung von

freiem J aus Jodsäure wird durch Holzkohle stark beschleunigt. G. LEMOINE (*Compt. rend.* **144**, 357; *C.-B.* **1907** Ib, 1246).

Verschiedene Säuren: Gegen H_3PO_4, H_3AsO_4 und H_3SbO_4 verhalten sich Kohlenanoden wie gegen die Salze (S. 526). A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI. — Kohle (aus Spindelbaumholz) wird durch eine Lsg. von CrO_3 unter B. einer kleinen Menge von $H_2C_2O_4$ schon bei gewöhnlicher Temp. angegriffen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **70**, (1870) 256; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 113; *J. Pharm.* [4] **12**, (1870) 102; *Ann. Suppl.* 8, (1872) 44; *C.-B.* **1870**, 604; *Z. Chem.* [2] **6**, 248; *J. B.* **1870**, 643). Bei gewöhnlicher Temp. und unter gewöhnlichem Drucke dargestellter amorpher C wird durch CrO_3 leicht oxydiert. Durch Erhitzen wird die Widerstandsfähigkeit des Kienrußes gegen ein Gemisch von CrO_3 und H_2SO_4 erhöht. Entsprechend ist auch der aus C_2H_2 durch Explosion unter schwachem Drucke gewonnene amorphe C gegen diese Oxydationsmittel beständiger als der durch Erhitzen von C_2H_2 gewonnene. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 289; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 466).

c) *Gegen NH_3, N_2O und NO.* — NH_3 bildet mit glühenden Kohlen NH_4CN und H nach: $3NH_3 + C = 2H + NH_4CN$. CLOUET (*Ann. Chim.* **11**, (1791) 30; *Crell. Ann.* **1796** I, 45); BONJOUR (*Scher. J.* 2, (1799) 621); LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 111; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 232). Dabei tritt gleichzeitig CH_4 auf. KUHLMANN (*Ann.* **38**, (1841) 62. Es werden keine Kohlenwasserstoffe gebildet. WELTZIEN (*Ann.* **132**, 224; *J. B.* **1864**, 296; *C.-B.* **1865**, 287). NH_3 wird durch Erhitzen mit Lampenruß, Zucker- oder Blutkohle zersetzt. W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, 363; *C.-B.* **1893** I, 1061). — Glühende Kohle verbrennt in N_2O lebhafter als in der Luft und verwandelt 1 Vol. N_2O in 1 Vol. N und $^1/_2$ Vol. Kohlendioxyd. H. DAVY (*Chem. and phil. Researches chiefly concern. nitrous oxide, London* **1800**). N_2O wird beim Erhitzen mit Lampenruß, Zucker- oder Blutkohle zersetzt. W. G. MIXTER. — Kohle verbrennt in NO lebhafter als an der Luft; leitet man das Gas über glühende Kohle, so zerfällt es in $^1/_2$ Vol. N gegen $^1/_2$ Vol. Kohlendioxyd. DALTON (*Ann. Phil.* **9**, (1817) 186).

d) *Gegen Oxyde, Hydroxyde und Sulfide.* — Amorphe Kohle ist ein energischeres *Reduktionsmittel* als graphitische. R. SCHENCK u. W. HELLER (*Ber.* **38**, 2139; *C.-B.* **1905** II, 192). Einige schwer schmelzbare Oxyde werden durch Kohle im luftverdünnten Raume schon bei ziemlich niedrigen Tempp. reduziert; Cr_2O_3 bei 1185°, MnO bei 1105°, UrO_2 bei 1490°, SiO_2 bei 1460°, ZrO_2 bei 1400°, ThO_2 bei 1600°. Die Reduktion beginnt stets scharf bei derselben Temp., das Fortschreiten hängt aber von der Innigkeit der Mischung und dem Grade der Zerteilung der Materialien ab; die Art der Kohle und der physikalische Zustand des Oxyds beeinflussen die Temp. In allen Fällen beginnt die Reduktion weit unterhalb des F. des Oxyds. Die thermische Dissoziation dieser Oxyde kann als Ursache der durch Entw. von CO bedingten Drucksteigerung nicht in Frage kommen. H. C. GREENWOOD (*J. Chem. Soc.* **93**, 1483; *C.-B.* **1908** II, 1156). — Beginn der Reduktion durch C bei den Oxyden von Cu, Fe, Mn, Pb, Ni und Kobalt: C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, 1; *J. B.* **1878**, 232). Näheres s. bei den einzelnen Metallen. — Beim Erhitzen von Zuckerkohle mit CaO in einem Röhrchen aus Quarzglas im Kalkofen mit Hilfe eines Sauerstoffleuchtgasgebläses auf den F. des Pt wird nicht die geringste Spur von CaC_2 gebildet. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **138**, 243; *C.-B.* **1904** I, 709; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 1006; *C.-B.* **1904** II, 1369). S. a. PARSONS, S. 497. — Fl. Al_2O_3 wird im elektrischen Ofen durch C nicht reduziert, dagegen tritt, wenn die Dämpfe beider Stoffe sehr hoch erhitzt werden, Reduktion zu Al ein, welches sich teilweise in Al_4C_3 verwandelt. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 935; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 8; *C.-B.* **1895** I, 146). — Erhitzt man Kohlestäbe in einer Umgebung von Sand oder Al_2O_3 oder von einem Gemische

beider unter Druck mit einem Strom von 100 bis 300 Amp., so nimmt die D. des Stabes von 1.6 auf 2.4 zu und das Prod. erreicht die Härte von guter Retortenkohle; kristallinische Struktur ist nicht vorhanden. CH. A. PARSONS. — MnO und FeO geben bei sehr hoher Temp. mit Kohle CO und Metall. GUNTZ (*Compt. rend.* **114**, 115; *Ber.* **25**, Ref. 104; *C.-B.* **1892** I, 375). — Amorphe Zuckerkohle gibt beim Erhitzen mit FeO im Vergleich zu Diamant, Graphit und Kohle aus CO die höchsten Werte für den Reduktionsdruck:

t^0	408	465	560	590	627	649
mm	5.6	10.4	161.7	314.5	546.8	750.1

R. SCHENCK u. W. HELLER. S. a. A. SMITS (*Ber.* **38**, (1905) 4027; *C.-B.* **1906** Ia, 433); E. BAUR (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 122) und R. SCHENCK (*Z. Elektrochem.* **12**, 218; *C.-B.* **1906** Ib, 1320). — Experimenteller Nachweis der Schachtzerstörung im Hochofen durch ausgeschiedenen Kohlenstoff: B. OSANN (*St. u. Eisen* **27**, (1907) 1626; *C.-B.* **1908** I, 70). — S. auch bei Karbiden.

Die bei 320° erhaltene Holzkohle verwandelt sich unter dem Einfluß von *Alkalien* bei Luftzutritt in eine sich wie eine Säure verhaltende, den Humuskörpern analoge, in W. unl., in NH_3 und Alkalien l. Substanz. MILLON (*Compt. rend.* **51**, 249; *Instit.* **28**, 278; *J. B.* **1860**, 68). Wird frisch ausgeglühte Knochenkohle mit alkal. Fll. besprengt der Einw. der Luft und des Lichtes ausgesetzt, so bilden sich die Superoxyde der Alkalien bzw. alkal. Erden. P. DEGENER u. J. LACH. — Bei Anwendung von Retorten- oder Holzkohle als Anode in alkal. Fll. entsteht Mellithsäure, Pyro- und Hydromellithsäure und ein Prod. von der Zus. der Hydropyromellithsäure. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **11**, (1881) 236; **13**, (1883) 37; *Ber.* **14**, (1881) 2241; **16**, (1883) 1210; *J. B.* **1881**, 657; **1883**, 222). — Holzkohle löst sich in sd. NaOH unter Entw. von H, aber ohne B. von Kohlenoxyd. F. HABER u. L. BRUNER (*Z. Elektrochem.* **10**, 697; *C.-B.* **1904** II, 1091). — Kohle zeigt im geschmolzenen KOH nur einen einzigen Zustand, wird immer gelöst und nie passiv; ihre Spannung gegen das Normalelement ist —1.32 bis —1.12 Volt. Man kann also durch gleichzeitiges Eintauchen von Kohle und Fe in geschmolzenes KOH ein Element konstruieren, welches bei 500° 1 Volt Spannung besitzt. Statt des Fe können auch Ni oder Ag angewandt werden. Wird auf die Oberfläche eines Kohle-Eisen-Elementes Leuchtgas geleitet, so tritt die Passivität des Fe nicht ein, vielmehr bleibt dasselbe gegenüber der Kohle negativ. Sowie Luft eingeleitet wird, wird das Fe passiv, und die Spannung steigt auf 1 Volt, wobei Kohle Lösungselektrode ist. Erneutes Zuleiten von H oder Leuchtgas hebt die Passivität des Fe wieder auf. Es sind danach in der Schmelze bei Luftzutritt hohe Oxydationsstufen des Fe vorhanden, welche in Form negativer, an O reicher Jonen an das Fe geführt werden, während sich die Kohle unter B. von K_2CO_3 löst. C. LIEBENOW u. L. STRASSER (*Z. Elektrochem.* **3**, (1896/97) 353; *C.-B.* **1897** I, 577). S. a. J. W. LANGLEY (*Z. Elektrochem.* **5**, (1898/99) 273; *C.-B.* **1899** I, 325). Aktives Fe und angreifbare Kohle stellen Wasserstoffelektroden in NaOH-Schmelze dar, deren Potential jenem des gasförmigen H von Atmosphärendruck in derselben Schmelze gleich ist. Das Potential der Kohle hängt dabei ganz von der Entwicklungsgeschwindigkeit des H ab. Das sogen. *Kohleelement* (Fe | NaOH | Kohle) ist eine Knallgaskette, deren O aus der atmosphärischen Luft stammt, während der H sich von der Wirkung der Kohle auf die Schmelze herschreibt. F. HABER u. L. BRUNER (*Z. Elektrochem.* **10**, 697; *C.-B.* **1904** II, 1091). — S. a. noch F. EXNER u. J. TUMA (*Monatsh.* **9**, 903; *Ber. Wien. Akad.* [II] **97**, 917; *J. B.* **1888**, 349).

Metallsulfide geben beim Erhitzen mit Kohle Kohlenstoffdisulfid. CLEMENT u. DESORMES. LAMPADIUS (*J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 451).

e) *Gegen Salze.* — Verwendet man bei der Elektrolyse von Fll. als Elektroden Holz- oder Retortenkohle, so zerfällt die Anode allmählich (während sich weniger Gas als die ber. Menge entwickelt, und W. braune Färbung und

saure Rk. annimmt) zu einem schwarzen Pulver, das Mellithsäure und Hydromellithsäure enthält. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **11**, 236; *Ber.* **14**, 2241; *J. B.* **1881**, 657). Die Anode erleidet in denjenigen Fll., die an der Anode keinen O entwickeln, keine Veränderung; in den andern wird sie teilweise zu CO_2, CO und anderen Prodd. umgewandelt. Das Umwandlungs-Prod. der Kohle löst sich in W. und Alkalien mit tief schwarzer Farbe auf. Als Anode angewandte Retorten- oder Holzkohle liefert als Zersetzungs-Prodd. CO, CO_2 und Mellogen. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 37; *Ber.* **16**, 1210; *J. B.* **1883**, 222). — Bei der Elektrolyse von Nitraten, Phosphaten, Arsenaten und Antimonaten mit Holz- oder Retortenkohlen als Anoden bildet sich von N bzw. As freies Mellogen, bzw. Phospho- und Stibiomellogen. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*L'Orosi* **11**, 397; *C.-B.* **1889** I, 177).

NH_4NO_3 verpufft auf glühenden Kohlen und explodiert im Gemisch mit Kohlenpulver bei 170°. REISET u. MILLON (*Compt. rend.* **16**, 1190; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 365; *Berzel. J. B.* **24**, (1845) 30). — Wird durch KNO_3 schon wenig über dessen F. ohne Feuererscheinung zu CO_2 oxydiert, wobei N, NO und N_2O_3 auftreten. Je nach den angewandten Mengen und der Temp. hinterbleibt KNO_2 oder K_2CO_3, bei einem Überschusse von KNO_3 aber nur KNO_2. A. VOGEL JUN. (*N. Jahrb. Pharm.* **4**, 1; *J. B.* **1855**, 334).

Glüht man Alkalisulfate mit durch Säuren gereinigtem C, so entsteht CO_2, wenn C nicht im großen Überschusse vorhanden ist. Ersetzt man die Luft durch N, so wird die Reduktion äußerst schwierig und tritt nur in Spuren ein. Es zeigt sich, daß die Gleichung: $K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2$ nur den Endzustand, aber nicht den Verlauf der Rk. darstellt, sondern daß der C keine direkte Wrkg. ausübt, was mit seinem exzeptionellen Charakter als polymerisierter Körper im Zusammenhange zu stehen scheint. Um auf die Alkalisulfate zu wirken, muß der C erst seinen kondensierten Zustand verlieren und in eine normale Verb. mit einem At. C, wie das CO übergehen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **110**, 1106; *C.-B.* **1890** II, 39; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21**, 397; *C.-B.* **1890** II, 867). — Die Einw. von überschüssigem C auf Na_2SO_4 vollzieht sich unter der Glühhitze nach: $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$, bei Glühhitze nach: $3Na_2SO_4 + 6C = Na_2CO_3 + Na_2S_2 + Na_2S + 4CO_2 + CO$. — K_2SO_4 zersetzt sich schon bei niederer Temp. in ähnlicher Weise. J. MACTEAR (*Chem. N.* **37**, 271; *J. B.* **1878**, 1132). — Bei der Einw. von C auf Na_2SO_4 bei Ggw. von SiO_2 entweicht S vollständig in Dampfform, gemischt mit viel CO_2 und wenig CO. SiO_2 zers. also teilweise Na_2SO_4 und macht SO_3 frei, das seinerseits augenblicklich in SO_2 und O zerfällt; der C reagiert nun auf die Prodd. und bildet CO_2, CO und S. Der S verbrennt erst zuletzt in Berührung mit der atmosphärischen Luft zu SO_2. Die Rk. verläuft also nach: $3Na_2SO_4 + 6SiO_2 + 5C = 3S + 4CO_2 + CO + 3(Na_2O,2SiO_2)$. SCHEURER-KESTNER (*Compt. rend.* **114**, 117; *C.-B.* **1892** I, 418). — Selenite entwickeln beim Glühen mit Kohle, ohne zu verpuffen, CO und CO_2, und werden entweder unter Entw. von wenig Selendampf in Selenide verwandelt, wie die der Alkalien und vieler Schwermetalle, oder sie geben das gesamte Se ab und hinterlassen das entsprechende Metalloxyd, wie die der Erden. BERZELIUS (*Schw.* **23**, (1818) 309; **34**, (1818) 79; *Pogg.* **7**, (1826) 242; **8**, (1826) 423). Die normalen Alkaliselenite geben dabei stets Polyselenide und fast gar kein Monoselenid. RATHKE. — Die Selenate verpuffen auf glühenden Kohlen, MITSCHERLICH (*Pogg.* **9**, (1827) 623) unter Verbreitung des Se-Geruchs und hinterlassen meist das entsprechende Selenid. BERZELIUS.

Zers. auch bei Weißglut die feuerbeständigen Metallchloride nicht oder nur infolge eines Gehaltes an W.; dagegen bei Ggw. von Wasserdampf (namentlich $HgCl_2$ und AgCl) unter B. von CO_2 oder CO, HCl und Metall. GAY-LUSSAC u. THÉNARD (*Recherches* **2**, 94). — Amorphe Kohle wird durch Gemische von rauchender HNO_3 und $KClO_3$ völlig oxydiert. W. LUZI (*Ber.* **25**, 1378; *C.-B.*

1892 I, 879). — Jodate verpuffen auf glühenden Kohlen. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **88**, (1813) 311 u. 319). — Wirkt auf K_2CO_3 unter B. von CO und einigen Zwischenprodukten. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *J. B.* **1883**, 335). — Bei der Elektrolyse von Kaliumantimonat in alkal. Lsg. wird die als Anode verwendete Holz- oder Retortenkohle (Entw. von sehr wenig Gas, dagegen viel an der Kathode) stark angegriffen, die Fl. nimmt eine schwarze Farbe an, und HCl fällt aus der schwarzen Lsg. eine C, H, O und Sb enthaltende schwarze M. (Stibiomellogen), welche in W. und Alkalilaugen mit schwarzer Farbe l. ist und aus der Lsg. durch Säuren wieder gefällt wird. Das Prod. löst sich in h. Lsgg. von KClO unter B. von Mellithsäuren und anderen Benzolkarbonsäuren sowie von H_3SbO_4 auf. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 22; *Ber.* **16**, 1209; *J. B.* **1883**, 222; *L'Orosi* **11**, 397; *C.-B.* **1889** I, 177). S. a. F. VOGEL (*Z. angew. Chem.* **1897**, 18; *C.-B.* **1897** I, 314). — Ferrisalze werden durch Schütteln mit Kohlepulver zu Ferrosalzen reduziert. SCHÖNBEIN (*Pogg.* **78**, (1849) 521; *Pharm. C.-B.* **1850**, 131; *J. B.* **1849**, 224). Knochenkohle wirkt, wahrscheinlich wegen eines Gehaltes an H, ebenso. W. HEINTZ (*Ann.* **187**, 227; *J. B.* **1877**, 237). Kohle wird bei der Elektrolyse von $FeCl_3$ stark angegriffen; es entwickelt sich Cl, und ein schwarzes Pulver wird abgeschieden. D. TOMMASI (*Gazz. chim. ital.* **11**, (1881) 242; *Ber.* **14**, (1881) 2241; *J. B.* **1882**, 163). — Bringt man eine glühende oder vorher in k. W. abgelöschte Holzkohle in eine saure Lsg. von $CuSO_4$, so überzieht sich die Kohle allmählich mit reduziertem Cu. Weniger gut geht die Reduktion in neutraler oder alkal. Lsg. vor sich; sie gelingt auch besser in mit H_2SO_4 als mit HCl oder HNO_3 angesäuerter Kupfer-Lsg., am wenigsten gut bei Ggw. von organischen Säuren. MORIDE (*Compt. rend.* **41**, 605; *Instit.* **23**, 373; *Dingl.* **138**, 379; *J. B.* **1855**, 297). Diese Wirkung kommt auch anderen Kohlearten, namentlich Braunkohlen, der Kohle aus Kork und dem Koks zu. FOL (*Instit.* **23**, 423; *J. B.* **1855**, 298). — $HgCl_2$-Lsg. wird durch Schütteln mit Kohlepulver zu HgCl reduziert. SCHÖNBEIN. Es findet keine Reduktion statt; das $HgCl_2$ wird nur der Lsg. entzogen. ESPRIT (*J. Chim. méd.* [3] **6**, 502; *Ann.* **76**, 276; *J. B.* **1850**, 252). — Frisch geglühte Holzkohle reduziert leicht Ag aus der neutralen oder sauren Lsg. von $AgNO_3$ oder aus der ammoniakalischen Lsg. von AgCl. MORIDE; FOL. — C wird beim Erhitzen mit AgFl nicht verändert, bei Ggw. von Cl dagegen verschwindet er. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 368). — $AuCl_3$ wird durch reinsten C nach: $4AuCl_3 + 6H_2O + 3C = 4Au + 12HCl + 3CO_2$ reduziert. Die entstehende HCl wird von der Kohle hartnäckig zurückgehalten und ist durch einfaches Auskochen nicht entfernbar. D. AVERY (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 255; *C.-B.* **1908** II, 580). Die vollständige Fällung von Au bei der Einw. von Holzkohle auf Lsgg. von $AuCl_3$ beruht nur zum geringsten Teile auf der chemischen Wrkg. der Kohle, zum größten auf der physikalischen. Bei Anwendung von Lampenruß wurde nur $^1/_4$ der gesamten Goldmenge niedergeschlagen, so daß man hier ein Ausbleiben der physikalischen Wrkg. annehmen muß. G. A. KÖNIG (*Chem. N.* **45**, 215; *C.-B.* **1882**, 456; *J. B.* **1882**, 358 u. 1384). — Lsgg. von $PtCl_4$ werden durch Knochenkohle reduziert, wahrscheinlich wegen eines Gehalts an H in der Kohle. W. HEINTZ.

f) *Gegen sonstige anorganische Stoffe.* — C wird durch CaH_2 kräftig in CH_4 überführt. M. MAYER u. V. ALTMAYER (*Ber.* **41**, 3074; *C.-B.* **1908** II, 1244). — Verhalten gegen die Karbide von Ba, Sr und Ca: H. MOREL KAHN (*Compt. rend.* **143**, (1906) 49; **144**, (1907) 107; *C.-B.* **1906** IIa, 588; **1907** Ia, 931). — Wenn Schmelztiegel aus Berliner Porzellan längere Zeit mit unfühlbarer amorpher Kohle zusammen stark erhitzt werden, so dringt die Kohle weit in die Tiegelwand, vereinzelt sogar ganz hindurch, ohne daß der Tiegel seine ursprüngliche Form geändert hätte. Da chemische Einw. hier nicht stattfinden kann, so handelt es sich lediglich um eine Diffusion, die sich deutlich u. Mk. verfolgen läßt. Ganz

derselbe Vorgang scheint auch bei der Umwandlung des Fe in Stahl durch Zementation sich zu vollziehen. R. SYDNEY MARSDEN (*J. Chem. Soc.* **39**, 149; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, 172; *J. B.* **1881**, 78, 1245; *Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, 286; *J. B.* **1882**, 88). — Ein Kohlentiegel, in dem zum Schmelzen von Pd ein Porzellantiegel stand, verwandelte sich in eine erdige M., während der Porzellantiegel äußerlich das Ansehen eines Kohlentiegels hatte. Die Kohle diffundierte in das Porzellan, um so tiefer, je länger der Prozeß dauerte. Dies geschieht immer bei 1000° bis 1500°. J. VIOLLE (*Compt. rend.* **94**, 28; *J. B.* **1882**, 88).

g) *Gegen organische Verbindungen.* — Einw. auf Alkohole: R. EHRENFELD (*J. prakt. Chem.* [2] **67**, 49; *C.-B.* **1903** I, 758); J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **144**, 381; *C.-B.* **1907** Ib, 1245); G. LEMOINE (*Compt. rend.* **144**, (1907) 357; **146**, (1908) 1360; *C.-B.* **1907** Ib, 1246; **1908** II, 389; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 935; *C.-B.* **1908** II, 1675). — Erhitzt man Kohlenstäbe durch 100 bis 300 Amp. und unter 0.8 bis 2.5 t/qcm Druck bei Ggw. von C_6H_6, CCl_4, CS_2, Paraffin oder Sirup, so setzt sich auf dem Stabe nur rußige Kohle ab, ohne dessen Beschaffenheit zu verändern. CH. A. PARSONS (*Phil. Mag.* [5] **36**, 304; *C.-B.* **1893** II, 712). — Einw. von Pyridin auf verschiedene Kohlesorten: P. PH. BEDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 147; *C.-B.* **1908** I, 1417). — Beim Mischen organischer faulender Substanzen mit Kohle wird ein Teil des N durch die Wrkg. der Kohle zu HNO_2 oder HNO_3 oxydiert. STENHOUSE (*Vortrag in der Royal Institution*, 2. März **1855**; *J. B.* **1873**, 217). Das ist nicht der Fall, sondern die Kohle wirkt nur als austrocknendes Mittel. C. C. STANFORD (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 14; *J. B.* **1873**, 217). — Über die oxydierenden Wrkgg. der Tierkohle: A. W. HOFMANN (*Ber.* **7**, 530; *J. B.* **1874**, 175); P. CAZENEUVE (*Compt. rend.* **110**, 788; *C.-B.* **1890** I, 930); DOUPOUY (*Répert. Pharm.* **1897**, 396; *Pharm. C.-H.* **38**, 705; *C.-B.* **1897** II, 1094).

II. Graphit. — Je nach der Natur des Metalles, aus welchem Graphit durch verd. Säuren herausgelöst wird, hat er verschiedene Eigenschaften. So ist der aus schwer schmelzbarem Chromeisen erhaltene beständiger gegen Reagentien als der aus Fe, Ni oder Co gewonnene. Durch Auflösen eines solchen Graphits in leichter schmelzbaren Metallen verändern sich sofort seine Eigenschaften. H. N. WARREN (*Chem. N.* **59**, 29; *C.-B.* **1889** I, 180).

a) *Gegen Elemente.* — Verhalten gegen O siehe bei C und Sauerstoff. — Reagiert mit N nicht. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, 905; *C.-B.* **1905** I, 1354). — Einfluß der Temp. auf Mischungen von S und Graphit: SHELFORD BIDWELL (*Phil. Mag.* [5] **13**, 347; *Chem. N.* **45**, 135; *J. B.* **1882**, 150). — Eisengraphit aus Gußeisen, muß, um sich mit Fl verbinden zu können, bis etwas unter Dunkelrotglut erhitzt werden, durch schm. KOH gereinigter Ceylongraphit noch etwas höher. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **110**, 276; *Ber.* **23**, Ref. 272; *C.-B.* **1890** I, 573). — Bei der Einw. von Br oder J auf AgFl in Gefäßen von gereinigtem Graphit bildet sich AgBr, bzw. AgJ und anscheinend ein flüchtiges Kohlenstofffluorid. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **18**, 157; *Chem. N.* **21**, 29; *Phil. Mag.* [4] **39**, 374; *Z. Chem.* [2] **6**, 145; *Ber.* **3**, 38; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 38; *Instit.* **38**, 245; *Arch. phys. nat.* [2] **38**, 362; *C.-B.* **1870**, 656; *J. B.* **1870**, 375). — Nimmt beim Erhitzen kein Chlor auf. W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, 363; *Ber.* **26**, Ref. 859; *C.-B.* **1893** I, 1061). — Die Löslichkeit des Graphits in Fe nimmt mit der Temp. regelmäßig ab; in reinem Fe beträgt sie bei 1000° höchst wahrscheinlich 1%. G. CHARPY (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1277; *C.-B.* **1908** I, 683). S. a. C. BENEDICKS (*Metall.* **5**, 41; *C.-B.* **1908** I, 2065). Näheres s. ds. Hdb. IV, **2** bei Fe und Kohlenstoff.

b) *Gegen Säuren.* — Vgl. auch S. 478. — Wird durch HNO_3, D. 1.5, im geschlossenen Rohre bei 250° bis 260° langsam, bei 300° bis 330° in 1 bis 2 Stunden oxydiert. CARIUS (*Ber.* **3**, (1870) 697). Die durch Behandeln von Graphit mit roter rauchender HNO_3 entstehenden graphitgrauen metallglänzenden wurmförmig geringelten Gebilde (S. 487) enthalten im Innern äußerst blanke spiegelnde mkr. kleine Graphitkristalle. W. LUZI (*Ber.* **24**, (1891) 4085; *C.-B.* **1892** I, 307). Der durch Auflösen von C in geschmolzenem Pt erhaltene Graphit bläht sich nach dem Befeuchten mit HNO_3 schon bei 400° wie $Hg(SCN)_2$ auf. Die Ursache des Aufblähens beruht auf einer Gas-Entw., die ihrerseits wahrscheinlich entweder von einem kleinen Gehalte an leicht angreifbarem amorphen C oder von der Zers. einer kleinen Menge von Graphitoxyd herrührt,

welches durch die Einw. der HNO_3 auf eine Spur dem kristallisierten Graphite beigemengten amorphen Graphits entstanden sein kann. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *Ber.* **26**, Ref. 305; *C.-B.* **1893** I, 852). Alle aus irgendeiner Kohle nur durch sehr hohe Temp. oder durch Verdampfung von C erzeugten Graphite blähen sich bei Einw. von konz. HNO_3 nicht auf, während durch Lsg. von C in Metallschmelzen dargestellter Graphit diese Rk. zeigt. Die Erscheinung des Aufblähens kommt aber nicht allein von der Einw. des Metalls auf die Kohle, sondern auch von der Temp. her, bei welcher der Graphit dargestellt wird. Ein aus einer grauen Schmelze auf dem gewöhnlichen Wege dargestellter Graphit blähte sich nicht auf, während dieselbe Schmelze nach der Einw. eines Stromes von 2000 Amp. und 50 Volt einen sich aufblähenden Graphit lieferte. Die Temp. des Aufblähens schwankt zwischen 165° und 175°. Bei dieser Temp. blähte sich auch ein mit HNO_3 übergossener und dann in der Wärme getrockneter Graphit in einer evakuierten und dann zugeschmolzenen Glasröhre unter starker Wärme-Entw. auf. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **120**, 17; *Ber.* **28**, Ref. 104; *C.-B.* **1895** I, 419). Bei der Elektrolyse von HNO_3 mit Graphitanoden bildet sich von N freie Graphitsäure. A. BARTOLI u. P. PAPASOGLI (*L'Orosi* **11**, 397; *C.-B.* **1889** I, 177).

H_2SO_4 wirkt auf den durch Auflösen von C in geschmolzenem Pt erhaltenen Graphit selbst beim Kp. nicht. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *C.-B.* **1893** I, 852). Durch HCl gereinigter Graphit wird von H_2SO_4 selbst bei 100° nicht angegriffen. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 206; *C.-B.* **1898** II, 171). — Beim Erhitzen mit einer Mischung von 4 T. konz. H_2SO_4 und 1 T. HNO_3 nimmt der Graphit Purpurfarbe an und zerfällt in Stücke, welche nach dem Auswaschen wie Graphit, aber dunkler aussehen, beim Erhitzen sehr stark aufschwellen und außer C die Elemente der H_2SO_4 neben O und H enthalten. Konz. H_2SO_4 mit K_2CrO_4 oder $KClO_3$ wirkt ebenso. BRODIE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **45**, (1855) 351; *Ann.* **97**, (1856) 128; *J. B.* **1855**, 297). Ähnliches hatten schon früher SCHAFHÄUTL (*J. prakt. Chem.* **21**, (1840) 153; **76**, (1859) 300; *J. B.* **1859**, 68) sowie MARCHAND beobachtet. Die H_2SO_4 läßt sich durch Auskochen mit W. vollständig entfernen, wobei unveränderter Graphit zurückbleibt. Die nach dem Erhitzen verbleibende aufgeblähte M. ist mattgrau bis schwarz und leichter verbrennlich als das ursprünglich angewandte Material, aber ebenfalls chemisch unveränderter Graphit. GOTTSCHALK (*J. prakt. Chem.* **95**, 321; *C.-B.* **1865**, 851; *J. B.* **1865**, 404).

Bei der Elektrolyse von konz. HFl mit Graphit-Elektroden (an der Kathode sehr lebhafte Entw. von H) zerfällt die Anode zu einem schwarzen Pulver, welches C, H, O und Fl enthält. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 22; *Ber.* **16**, 1209; *J. B.* **1883**, 222; *L'Orosi* **11**, 397; *C.-B.* **1889** I, 177). — Wird durch HJ nicht verändert. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **9**, 8, 91, 178, 265; *J. B.* **1867**, 351). — Wirkt auf eine wss. Lsg. von HJO_3 beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bei 240° nur schwierig unter B. von J und CO_2 ein. DITTE (*Compt. rend.* **70**, 621; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 5; *Instit.* **38**, 92; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 318; *Ann.* **156**, 336; *Z. Chem.* [2] **6**, 303; *C.-B.* **1870**, 446; *J. B.* **1870**, 252). HJO_3 greift den durch Auflösen von C in geschmolzenem Pt erhaltenen Graphit leicht unter Entw. von CO_2 und Joddämpfen an. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *C.-B.* **1893** I, 852).

Bei der Elektrolyse von H_3PO_4, H_3AsO_4 und H_3SbO_4 mit Graphitanoden bildet sich Phosphorgraphitsäure, bzw. arsenfreie Graphitsäure, bzw. Stibiographitsäure. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI. — Geschmolzenes CrO_3 wirkt auf den durch Auflösen von C in geschmolzenem Pt erhaltenen Graphit fast nicht ein. H. MOISSAN.

c) *Gegen ein Gemisch von $KClO_3$ und HNO_3.* — Graphit nimmt beim Erhitzen mit einem Gemische von $KClO_3$ und HNO_3 an Gew. zu und zeigt beim Erhitzen Zerteilung unter Gasentwicklung. Wäscht man die M. aus, trocknet bei 100°, unterwirft sie abermals der Einw. dieses Gemisches und wiederholt die Operation vier- bis fünfmal, so erhält man durchsichtige, hellgelbe Blättchen von Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$. B. C. BRODIE (*Phil. Trans.* **1859**, 249; *Ann.* **114**, (1860) 6; *Chem. Gaz.* **1859**, 319; *C.-B.* **1859**, 846; *J. B.* **1859**, 58). Das Prod. hat je nach der Dauer der Oxydation verschiedene Zus. Das Endprodukt der Einw. ist $C_{11}H_4O_6$ bzw. $C_{33}H_{12}O_{18}$. F. GOTTSCHALK (*J. prakt. Chem.* **95**, 321; *Z. Chem.* [2] **1**, 652; *C.-B.* **1865**, 851; *J. B.* **1865**, 404). — Die verschiedenen Modifikationen des Graphits (s. S. 478) unterscheiden sich auch dadurch, daß jede von ihnen besondere Oxydationsprodukte (Graphitoxyde, bzw. Pyrographitoxyde) und aus diesen bei Behandlung mit HJ besondere Hydrographitoxyde bildet. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 241). Graphit und Graphitit (s. S. 478) liefern bei der Behandlung mit $KClO_3$ und HNO_3 verschiedene Oxydationsprodukte. W. LUZI (*Ber.* **25**, 1378; **26**, 890; *C.-B.* **1892** I, 879; **1893** I, 899). — Der durch Auflösen von C in geschmolzenem Pt erhaltene Graphit liefert bei der Einw. von $KClO_3$ und HNO_3 ein schön grün gefärbtes Graphitoxyd, das bei der zweiten Behandlung mit dem Oxydationsgemische hellgelb wird. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *C.-B.* **1893** I, 852). — Je mehr man den F. des Metalls, in dem der Graphit sich bildet, steigert, um so größer wird die Schwierigkeit der Oxydation. Einen von $KClO_3$ und HNO_3 leicht angreifbaren Graphit, wie z. B. den von Ceylon, kann man durch Erhitzen auf eine hohe Temp. leicht in einen viel widerstandsfähigeren Graphit verwandeln. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, 976; *C.-B.* **1895** I, 355). — Die orangerote Lsg. von $KClO_3$ in wasserfreier, sehr konz. HNO_3 gibt mit jeder Graphitart in 10 Stunden bei 60° eine vollständige Umwandlung in graphitisches Oxyd. Die geringste Spur von Feuchtigkeit verhindert die Rotfärbung der Lsg. und vermindert die Schnelligkeit der Umformung. Eine Probe Graphit aus einem Pegmatit aus Amerika, die mit HNO_3 aufblähte, wurde bei der Einw. von $KClO_3$ und HNO_3 sofort oberflächlich grün gefärbt, und nach einigen Stunden hatte sich das Vol. von 6 g der Probe auf 250 ccm vermehrt. Nach siebenmaliger Einw. des Oxydationsgemisches war der Graphit vollständig in ein hellgrünes Oxyd verwandelt, das bei nochmaliger Einw. von $KClO_3$ und HNO_3 vollständig entfärbt wurde. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **121**, 538; *Ber.* **28**, Ref. 899; *C.-B.* **1895** II, 1013). Graphit von Ceylon gab bei siebenmaliger Einw. des Oxydationsgemisches ein dunkelgrünes, nach neunmaliger Einw. ein gelbes Oxyd. Graphit von Borowdale (Cumberland) lieferte nach siebenmaliger Einw. ein gelbes nicht kristallisiertes Oxyd. Graphit von Ticonderoga gab ein hellgrünes, Graphit von Mugrau (Böhmen) ein amorphes, Graphit von Scharzbach (Böhmen) und von South (Australien) ein gelbes amorphes Oxyd. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **121**, 540; *Ber.* **28**, Ref. 900; *C.-B.* **1895** II, 1014). — Graphit aus einer Eisenschmelze von 1150° wird durch $KClO_3$ und HNO_3 nach dreimaliger Einw. in ein graues kristallisiertes Oxyd verwandelt; aus stark erhitzter Schmelze entstandener Graphit ist sehr beständig gegen das Oxydationsgemisch. Der durch Einw. von Si auf die Schmelze gebildete Graphit wird leicht angegriffen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1245; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 47; *C.-B.* **1895** I, 418; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *C.-B.* **1896** II, 467). — Bei der Einw. von HNO_3 und $KClO_3$ auf künstlichen Graphit werden die verschiedenen Varietäten des Graphits sehr verschieden schnell, aber schließlich alle vollständig zu Graphitsäure oxydiert. Der künstliche Graphit wird unter Beibehaltung der ursprünglichen Form nur oberflächlich zu Graphitsäure oxydiert, während der Ceylongraphit bei gleich langer Einw. der gleichen Oxydationsmittel zu einem feinen Pulver zerfällt, ein Verhalten, das von keinem künstlichen Graphit geteilt wird. F. A. FITZGERALD. — Vgl. a. noch MARIGNAC (*Arch. phys. nat.* **8**, 35; *J. B.* **1860**, 68); N. FEDOROW (*Z. Chem.* [2] **5**, 17; *J. B.* **1869**, 1033); J. STINGL (*Ber.* **6**, 391; *Chem. N.* **27**, 264; *Dingl.* **208**, 225; *J. B.* **1873**, 240); A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI; BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **110**, 101 u. 106; *C.-B.* **1890** I, 463; *Ann. Chim. Phys.* [6] **20**, 20 u. 46; *C.-B.* **1890** I, 930); P. u. L. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **111**, (1890) 774; *C.-B.* **1891** I, 132); E. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* **28**, 291; *C.-B.* **1897** II, 375); L. STAUDENMAIER (*Ber.* **31**, 1481; **32**, 2824; *C.-B.* **1898** II, 258; **1899** II, 1041); F. A. J. FITZGERALD (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 444; *C.-B.* **1901** II, 241); F. S. HYDE (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 300; *C.-B.* **1904** I, 1647). — Näheres in den Handbüchern der organischen Chemie. — Neben Graphitsäure entstehen

größere Mengen von Mellithsäure, und es gelingt durch fortgesetzte Behandlung der Graphitsäure mit $KClO_3$ und rauchender HNO_3 schließlich, die gesamte Menge des Graphits in Mellithsäure zu verwandeln. HÜBENER (*J. russ. phys. Ges.* **14**, 440; *C.-B.* **1890** I, 822). W. LUZI (*Z. ges. Naturw.* **64**, 224; *C.-B.* **1892** I, 290).

d) *Sonstiges.* — Graphit als Anode verhält sich bei der Elektrolyse von Fll. ähnlich wie Holz- oder Retortenkohle (S. 526). Tritt freier O an der Anode auf, so entsteht neben CO_2 und CO Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$. Nebenher bildet sich, wenn Graphit als Anode in alkal. Elektrolyten angewandt wird, Mellithsäure, Pyro- und Hydromellithsäure und ein Prod. von der Zus. der Hydropyromellithsäure. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI. — Einige Graphite verbrennen auf schmelzendem KNO_3, andere werden davon gar nicht angegriffen. C. RAMMELSBERG (*Ber.* **6**, 187; *J. B.* **1873**, 239). Schm. KNO_3 ist auf den durch Auflösen von C in geschmolzenem Pt erhaltenen Graphit ohne Einw.; bei dem Erhitzen über den F. hinaus bläht sich der Graphit auf und verschwindet dann, selten mit Erglühen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *C.-B.* **1893** I, 852). — Jede natürliche oder künstliche Fläche des Graphits, welche einige Zeit der Luft ausgesetzt war, macht aus einer schwach angesäuerten Lsg. von KJ Jod frei. Der Graphit verliert diese Fähigkeit durch Erhitzen oder durch Waschen mit NH_3 oder anderen alkal. Fll., und erhält sie wieder, wenn er kurze Zeit der Luft oder H im Entstehungszustande ausgesetzt oder kurze Zeit mit verd. HCl oder H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. oder bei Siedehitze digeriert wird. Ein solcher Graphit übt auch eine energische Wirkung auf Hg aus und bildet bei Ggw. von HCl Kalomel. W. SKEY (*Chem. N.* **36**, 60; *J. B.* **1877**, 236). — Über Angriff durch Salze bei der Elektrolyse siehe vorher die Säuren (S. 530). A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI. — Löst sich in sd. NaOH unter Entw. von H, aber ohne B. von Kohlenoxyd. F. HABER u. L. BRUNER (*Z. Elektrochem.* **10**, 697; *C.-B.* **1904** II, 1091). — Geschm. Na_2CO_3 wirkt auf den durch Auflösen von C in geschmolzenem Pt erhaltenen Graphit schnell zerstörend. H. MOISSAN. — Elektrolysiert man alkal. Lsgg. von Kaliumantimonat mit Graphitanoden, so erhält man neben anderen auch aus amorphem C (S. 526) entstehenden Produkten Stibiographitoxyd. A. BARTOLI u. G. PAPASOGLI. — Graphit und Kohle aus CO geben beim Erhitzen mit FeO Werte für den Reduktionsdruck, die in denselben Kurvenzug fallen:

a) Graphit:												
	t^0	500	536	550	567	582	609	629	640	680	700	732	755
	mm	12.3	27.3	36.8	49.2	59.3	77.5	101.8	111.0	204.4	287.3	462.5	574.2

b) Kohle aus CO:											
	t^0	468	540	600	620	669	703	719	728	778	780
	mm	10.3	30.0	65.0	81.5	169.2	308.0	395.8	438.4	750.0	780.0

R. SCHENK u. W. HELLER (*Ber.* **38**, 2141; *C.-B.* **1905** II, 192). S. a. A. SMITS (*Ber.* **38**, (1905) 4027; *C.-B.* **1906** Ia, 433); E. BAUR (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 122) und R. SCHENK (*Z. Elektrochem.* **12**, 218; *C.-B.* **1906** Ib, 1320).

Entfärbt Lackmustinktur, Rotwein und Indigoschwefelsäure. Oxydiert eine Lsg. von p-Phenylendiamin an der Luft. H. L. DEJUST (*Compt. rend.* **144**, 1264; *C.-B.* **1907** IIa, 439).

III. Diamant. a) *Gegen Elemente.* — Diamanten verändern ihr Gew. beim Erhitzen in H auf Weißglut nicht im geringsten. MORREN (*Compt. rend.* **70**, 990; *Ber.* **3**, 503; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 192; *Instit.* **38**, 317; *Dingl.* **197**, 22; *Z. Chem.* [2] **6**, 373; *C.-B.* **1870**, 340; *J. B.* **1870**, 288). Auch erfolgt keine Einbuße an Glanz und an Durchsichtigkeit. Ein hellgrüner Diamant nahm durch das Glühen eine gelbliche, ein dunkelgrüner Diamant eine violette Farbe an, ohne daß eine Gewichtsveränderung zu bemerken war. Braune Diamanten wurden durch

das Glühen mehr oder weniger grau und waren dann immer bedeutend heller; unter der Lupe zeigten sie sich vollkommen klar, mit kleinen schwarzen Flecken durchsät. Die gelben Diamanten, wie sie meist am Kap vorkommen, zeigten ebensowenig Farbenveränderung wie graue Diamanten. E. H. v. BAUMHAUER (*Arch. néerland.* 8, 1; *J. B.* **1873**, 238). Kapdiamanten erleiden bei 1200° in H keine Gewichtsveränderung. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 460; *Ber.* **26**, Ref. 221; *C.-B.* **1893** I, 850). — Verhalten gegen O, s. C und O. — Diamant reagiert mit N nicht. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, 905; *C.-B.* **1905** I, 1354). — Verändert in Fl bei Rotglut sein Gewicht nicht. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **110**, 276; *Ber.* **22**, Ref. 272; *C.-B.* **1890** I, 573). — Trocknes Cl wirkt bei 1100° bis 1200° nicht ein; geschliffene Kapdiamanten ändern weder ihr Gew. noch ihre Farbe. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 460). Sie nehmen beim Erhitzen kein Cl auf. W. G. MIXTER (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **45**, 363; *Ber.* **26**, Ref. 859; *C.-B.* **1893** I, 1061). — Schwefeldampf greift gewöhnlich erst bei 1000° an, während beim schwarzen Diamanten die B. von CS_2 mit Leichtigkeit von 900° an vor sich geht. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, (1893) 460). — Dampfförmiges Na wirkt bei 600° auf Diamant nicht ein. H. MOISSAN. Erhitzt man mit Diamantstaub bedecktes Schmiedeisenblech in N, so geht es bei sehr hohen Tempp. in Weißeisen über, das zu kleinen kugelförmigen Stücken zusammenschmilzt. Minimalkohlungstemperatur 1160°. W. HEMPEL (*Ber.* **18**, 998; *J. B.* **1885**, 453). PEPYS (*Phil. Trans.* **15**, (1815) 370) hat schon Weißeisen durch elektrisches Erhitzen mit Diamantstaub in Stahl verwandelt. — Erhitzt man elektrolytisch dargestelltes Fe mit Diamanten in H auf 1035° bis 1055°, so erscheinen die Diamanten nach der Abkühlung intakt, haben aber an Gew. verloren, adhärieren an dem Fe, in welchem der C bis zu 0.2 bis 0.3 mm Tiefe eingedrungen ist, und sind an der Berührungsstelle schwarz gefärbt. Bei 1085° bis 1125°, etwas über dem F. des weißen Gußeisens, wird eine Schmelze von grauem Gußeisen erhalten und die meisten Diamanten sind aufgelöst. Die nicht gelösten Diamanten enthalten Eisen. OSMOND (*Compt. rend.* **112**, 578; *Ber.* **24**, Ref. 293; *C.-B.* **1891** I, 743). Fl. Fe verbindet sich energisch mit Diamant und gibt eine Schmelze, aus welcher sich beim Erkalten Graphit ausscheidet. Geschmolzenes Pt verbindet sich bei hoher Temp. sehr schnell mit Diamant. H. MOISSAN.

b) *Sonstiges Verhalten.* — Diamant verändert sich nicht, wenn er in Wasserdampf der Weißglut ausgesetzt wird. E. H. v. BAUMHAUER (*Arch. néerland.* **8**, 1; *J. B.* **1873**, 239). — Diamantbort läßt beim Erhitzen unter W. Gase entweichen und enthält H und Sauerstoff. J. WERTH (*Compt. rend.* **116**, 323; *C.-B.* **1893** I, 597). — HFl wirkt auf Diamanten bei 1100° bis 1200° nicht ein. H. MOISSAN. — Eine wss. Lsg. von HJO_3 greift Diamanten beim Erhitzen im geschlossenen Rohre selbst bei 260° nicht an. DITTE (*Compt. rend.* **70**, 621; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 5; *Instit.* **38**, 92; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 318; *Ann.* **156**, 336; *Z. Chem.* [2] **6**, 303; *C.-B.* **1870**, 446; *J. B.* **1870**, 252). — Diamant nimmt in CO_2 bei Weißglut an Gew. ab und wird matt. E. H. v. BAUMHAUER. — Diamant ist ein energischeres Reduktionsmittel als graphitische Kohle. R. SCHENK u. W. HELLER (*Ber.* **38**, 2139; *C.-B.* **1905** II, 192). — Diamant gibt beim Erhitzen mit FeO Werte für den Reduktionsdruck, die zwischen denen für amorphe Zuckerkohle und Graphit, ziemlich nahe an denen für amorphe Kohle liegen:

t°	480	500	530	550	563	586	641	675
mm	8.2	22.0	54.1	88.8	134.7	228.5	521.3	725.1.

Daraus geht hervor, daß eine Umwandlung stets so erfolgen muß, daß Graphit entsteht. R. SCHENK u. W. HELLER. S. a. A. SMITS (*Ber.* **38**, (1905) 4027; *C.-B.* **1906** Ia, 433); E. BAUR (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 122) und R. SCHENK (*Z. Elektrochem.* **12**, 218; *C.-B.* **1906** Ib, 1320). — Diamant löst sich in schm. MnS und geht

dabei in Graphit über. M. HOUDARD (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1230; *C.-B.* **1907** Ia, 694). — Geschmolzenes $KHSO_4$ und K_2SO_4 greifen den Diamanten nicht an. H. MOISSAN. Man kann Diamanten, statt sie nach dem Schleifen mit H_2SO_4 und HNO_3 zu kochen, ebensogut durch Behandlung mit geschmolzenem $KHSO_4$ reinigen. M. C. SCHUYTEN (*Handelingen van het achtste Vlaamsch Natuur- en Genees-kundig Congres, gehouden te Antwerpen op 25. Sept.* **1904**; *C.-B.* **1905** I, 411). — $CaSO_4$ wird bei 1000° nicht reduziert. Geschmolzenes $KClO_3$ oder KNO_3 wirken nicht auf durchsichtigen Diamant, während schwarzer angegriffen wird. Bringt man einen Diamanten in geschmolzenes K_2CO_3 oder Na_2CO_3 bei 1000° bis 1200°, so verschwindet er schnell unter B. von Kohlenoxyd. H. MOISSAN. — Durch eine Mischung von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wird Diamant bei 180° bis 230° zu CO_2 oxydiert. R. E. u. W. B. ROGERS (*Instit.* **16**, 379; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **6**, (1848) 110; *J. B.* **1847/48**, 333). S. a. S. 538. — Über die Einw. der geschmolzenen südafrikanischen Breccie, des sogen. blue ground, auf Diamant vgl. S. 488.

H. Erkennung und Trennung der verschiedenen Modifikationen. — Als entscheidendes Merkmal zur Erkennung der drei Hauptgattungen des C, sowie zu ihrer Trennung, wenn sie zusammen vorkommen, benutzen BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 240; *Ann. Chim. Phys.* [4] **19**, 399; *J. B.* **1870**, 978) und MOISSAN die Verschiedenheit ihres Verhaltens gegen $KClO_3$ und rauchende HNO_3, die übrigens schon früher von GOTTSCHALK angegeben worden war. — Unterwirft man die verschiedenen Arten des C der von BRODIE zur Darst. der Graphitsäure (s. S. 531) vorgeschriebenen Behandlung, so bleiben schwarzer und weißer Diamant, auch als Pulver, völlig unangegriffen; die Graphitarten geben, auch wenn sie durch Cl bei Weißglut von H vollständig befreit sind, Graphitsäure; die verschiedenen Arten künstlicher amorpher Kohle lösen sich unter B. humusartiger Substanzen vollständig auf. Holzkohle, Tierkohle, Meteoritenkohle (vom Meteoriten von Orgueil) lösen sich vollständig auf; ebenso, jedoch schwieriger, Anthrazite, harte und weiche Gaskohle, die durch Hitze allein aus Kohlenwasserstoffen abgeschiedene Kohle, selbst die dichten metallglänzenden Blättchen, die sich an den Röhrenwänden abgesetzt haben, sowie der gewöhnliche Koks. Die aus C_6H_6 und $C_{10}H_8$ durch Erhitzen auf 280° mit einer zur B. völlig mit H gesättigter Verbb. ungenügenden Menge von HJ erhaltene kohlige Substanz, sowie die in H bei Weißglut daraus erhaltene Kohle geben beim Verdünnen der durch Einw. von $KClO_3$ und HNO_3 dargestellten Lsg. einen Nd., der zwar der Graphitsäure ähnlich, aber doch von ihr verschieden ist und wahrscheinlich, wie die durch HNO_3 allein aus Benzolkohle erhaltene verpuffende Substanz, die Elemente der HNO_3 enthält. Alle diese Kohlenarten enthalten daher keine Spur von Graphit. Die durch den Induktionsfunken aus CH_4 abgeschiedene Kohle liefert eine Spur, die aus Cyan abgeschiedene noch weniger Graphitschwärze. Die durch unvollständige Oxydation bei der Verbrennung entstandene Kohle, wie Kienruß, gewisse Arten von Koks und in etwas höherem Maße in O entzündete und rasch abgelöschte Gaskohle enthalten geringe Mengen, die durch langsame Verbrennung des Cu_2C_2 entstandene keinen, die aus Na_2CO_3 in der Glühhitze durch P abgeschiedene Kohle wenig, die durch Na abgeschiedene viel Graphit. CS_2, C_2H_5J, CCl_4 liefern bei der Zers. durch Rotglut eine stark graphithaltige Kohle; die aus den beiden letzteren gebildete Graphitsäure ist der des elektrischen Graphits ähnlich; durch Weißglühen von amorpher Kohle in Cl oder J wird dagegen kein Graphit gebildet. Der bei Rotglut durch Cl aus diamantartigem Bor ausgeschiedene C ist Graphit. Der aus weißem Gußeisen durch $HgCl_2$ oder durch Cl bei Dunkelrotglut abgeschiedene C ist ein Gemisch von amorpher Kohle und Graphit. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, 4; *J. B.* **1869**, 240).

Auch das Verhalten der verschiedenen Modifikationen des C gegen Fe läßt sich zur Unterscheidung verwenden. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **110**, 276; *Ber.* **23**, Ref. 272; *C.-B.* **1890** I, 573).

J. Molekulargröße der verschiedenen Modifikationen. — VAN KERCKHOFF (*Arch. néerland.* **2**, 280; *J. B.* **1867**, 28) vermutet, daß das At. sowohl wie das Mol. des amorphen Kohlenstoffs C_2, das des Graphits C_3 und das des Diamants C_4 sei, da unter dieser Annahme die Prodd. aus den Atomgewichten und den spez. Wärmen der durch das DULONG-PETIT'sche Gesetz geforderten Mittelzahl 6.4 annähernd entsprechen würden. — Nach

H. Kolbe (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, 119; *J. B.* **1873**, 11) besteht der Graphit aus Mol. von zweiwertigem C, die amorphe Kohle aus Mol. von dreiwertigem C und der Diamant aus drei Atomen C, so daß er eine gesättigte Verb. ist, die aus 1 At. des vierwertigen und 2 At. des zweiwertigen C besteht. — Vielleicht besitzt amorpher C das größte, Diamant das kleinste, nur aus 2 At. bestehende Molekül. Ed. Donath (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **52**, 333 u. 348; *C.-B.* **1894** II, 358). — Das Mol. des Diamanten ist fünfatomig, sein Gew. demnach 60. Das Prod. aus dem Mol.-Gew. und der spez. Wärme ist 6.249, und diese Zahl steht im Einklange mit dem Dulong-Petit'schen Gesetze. Carbonelli. — Vgl. a. noch D. Mendelejeff (*Ber.* **2**, 664; *J. B.* **1869**, 86) und W. Vaubel (*Z. angew. Chem.* **1900**, 60; *C.-B.* **1900** I, 395).

K. Atomgewicht. 1. *Ältere Untersuchungen.* — Dumas u. Stas fanden durch Verbrennung von Diamant im Mittel von fünf Verss. 12.0008, durch Verbrennung von Graphit im Mittel von neun Verss. 11.9971. — Erdmann u. Marchand erhielten auf beide Weisen im Mittel von neun Verss. 12.0087. — Liebig u. Redtenbacher (*Ann.* **38**, (1841) 113) fanden aus dem durch Glühen ermittelten Silbergehalte verschiedener organischer Silbersalze 12.1366, oder nach der Berechnung ihrer Resultate nach der Methode der kleinsten Quadrate durch Strecker 12.0664. — Berzelius u. Dulong (*Ann. Chim. Phys.* **15**, (1820) 386) hatten aus der D. des CO_2 und des O das At.-Gew. zu 12.2301 berechnet, was wegen der damals noch unbekannten Abweichung des CO_2 vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze ein ungenaues Ergebnis liefern mußte. — In den Resultaten seiner Analysen von $PbCO_3$, welche für das At.-Gew. die Zahlen 12.2248, und von $Pb(CO_2)_2$, welche die Werte 12.2418 bis 12.3309 ergaben, sah Berzelius (*Pogg.* **47**, 199; *Ann.* **30**, (1839) 241) eine Bestätigung der ber. Zahl. — Wrede (*Berz. J. B.* **22**, (1843) 72) fand aus den Verhältnissen der Dichten von CO, CO_2 und O, unter Berücksichtigung der Unterschiede in der Zusammendrückbarkeit und unter Annahme der von Magnus u. Regnault gefundenen Ausdehnungskoeffizienten das At.-Gew. zu 12.0192. Unter Zugrundelegung der von Regnault gefundenen D. des O würde sich aus der von Wrede ermittelten D. von CO_2 das At.-Gew. zu 12.0037, aus der D. von CO zu 12.0105 berechnen. Kraut (*VI. Aufl. dieses Handb.*, 1, 2, 70). — Dumas u. Stas sowie Erdmann u. Marchand betrachteten die Zahl 12 als die wahrscheinlichste. — Stas (*Instit.* **17**, 125; *J. B.* **1849**, 223) nahm später nach Verss. über das zur Umwandlung von CO in CO_2 erforderliche Verhältnis von O an, daß das At.-Gew. des C zwischen 12 und 12.01 liege.

2. *Neuere Untersuchungen.* — Die internationale Atomgewichtskommission setzt für 1910 den Wert C = 12.00 fest. — Durch Verbrennen von dreiundzwanzig Kap-Diamanten und einer Probe von Karbonad, welche sämtlich keine Spur H enthielten, dagegen geringe Mengen von Asche lieferten, erhielt H. E. Roscoe (*Compt. rend.* **94**, 1180; *Ber.* **15**, 1435; *J. B.* **1882**, 15; *Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, 136; *J. B.* **1882**, 1520) in sechs miteinander absolut übereinstimmenden Versuchen für das At.-Gew. die Zahl 11.9757 (O = 15.96), bzw. 12.002 (O = 16). — Bei zwei Verbrennungen von sehr reinen und sehr weißen Diamanten, welche nur eine äußerst geringe Menge von Asche hinterließen, gewann C. Friedel (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 100; *J. B.* **1884**, 366) die Werte 12.017 und 12.007 (O = 16). — Durch Oxydation von sorgfältig mit KOH, Königswasser, Cl und HNO_3 enthaltender HFl gereinigtem ceylonischen Graphit, ferner von Zuckerkohle und von Kohle aus Filtrierpapier mittels O ermittelte J. D. van der Plaats (*Compt. rend.* **100**, 52; *Ber.* **18**, Ref. 47, *J. B.* **1885**, 31) das At.-Gew. aus sechs Verss. zu 12.0029 (O = 16). — Als Mittelwert von sieben Analysen des Berylliumäthylacetats und von neun Analysen des basischen Acetats berechnete Ch. Lathrop Parsons (*Z. anorg. Chem.* **46**, 215; *C.-B.* **1905** II, 956; *J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1204; *C.-B.* **1905** II, 1155) das At.-Gew. zu 12.007 (Be = 9.113). — Bei richtiger Auswertung der Versuchsergebnisse ergibt sich aus der Verbrennung der verschiedenen Arten von C der Wert 12.008 und aus der Überführung von CO in CO_2 die Zahl 12.050 (O = 16). A. Scott (*Proc. Chem. Soc.* **1896/97**, Nr. 177, 70; *C.-B.* **1897** I, 792; *J. Chem. Soc.* **71**, 550; *C.-B.* **1897** II, 16).

Es berechneten ferner das Atomgewicht aus der D. bzw. dem Mol.-Gew. von CO: A. Leduc (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1072; *C.-B.* **1893** I, 197) zu 11.93 (O = 15.88); Lord Rayleigh (*Proc. Roy. Soc.* **62**, (1897) 204; *C.-B.* **1898** I, 431; *Proc. Roy. Soc.* **73**, 153; *C.-B.* **1904** I, 982; *Z. physik. Chem.* **52**, 705; *C.-B.* **1905** II, 1004) zu 11.9989, 12.006, 12.003, 12.014 und 11.992 (O = 16); D. Berthelot (*Compt. rend.* **126**, 1030; *C.-B.* **1898** I, 1013; *Compt. rend.* **144**, 76 u. 269; *C.-B.* **1907** Ia, 606 u. 787) zu 12.007, 12.007, 12.003, 12.003 und 12.007 (O = 16); A. Scott (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 85; *C.-B.* **1904** I, 1591) zu 11.99 (O = 16); Ph. A. Guye (*Compt. rend.* **138**, 1213; *C.-B.* **1905** II, 13; *Compt. rend.* **140**, 1241; *C.-B.* **1905** II, 2) zu 12.003 und 12.001 (O = 16); — aus der D. bzw. dem Mol.-Gew. von CO_2: Ph. A. Guye (*Compt.

rend. **140**, 1241; *C.-B.* **1905** II, 2) zu 12.003 (O = 16); LORD RAYLEIGH (*Z. physik. Chem.* **52**, 705; *C.-B.* **1905** II, 1004) zu 12.003, 12.014 und 11.992 (O = 16); D. BERTHELOT (*Compt. rend.* **144**, 76 u. 269; *C.-B.* **1907** Ia, 606 u. 787) zu 12.0025, 11.991, 11.999, 12.017 und 12.005 (O = 16).

Vgl. a. noch J. A. WANKLYN (*Chem. N.* **69**, (1894) 27; **70**, (1894) 88 u. 247; **72**, (1895) 164; *C.-B.* **1894** II, 546; **1895** I, 143; **1895** II, 886); G. D. HINRICHS (*Monit. scient.* [4] **21** II, 733; *C.-B.* **1907** IIb, 1959); DELAUNY (*Compt. rend.* **145**, (1907) 584; *C.-B.* **1908** I, 584); A. LEDUC (*Compt. rend.* **146**, 399; *C.-B.* **1908** I, 1251). — Über die Beziehungen der PROUT'schen Hypothese zum At.-Gew. des Kohlenstoffs: J. A. GROSSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **7**, (1888) 358; *C.-B.* **1889** I, 178).

L. Wertigkeit. — C ist vierwertig. KEKULÉ (*Ann.* **106**, 136; *J. B.* **1858**, 223). S. a. noch besonders V. MEYER (*Ann.* **180**, 192; *J. B.* **1876**, 6); R. HERMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 49 u. 289; *J. B.* **1878**, 26); L. HENRY (*Bull. Acad. Belg.* [3] **12**, 644; *J. B.* **1886**, 34; *Compt. rend.* **104**, 1106; *J. B.* **1887**, 13; *Bull. Acad. Belg.* [3] **15**, 333; *J. B.* **1888**, 85); V. MEYER u. E. RIECKE (*Ber.* **21**, 946; *J. B.* **1888**, 78); G. J. BURCH u. J. E. MARSH (*J. Chem. Soc.* **55**, 654; *C.-B.* **1889** II, 900); E. PATERNÒ (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) II, 717; *C.-B.* **1908** I, 615); J. A. NEWTON FRIEND (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 14; *J. Chem. Soc.* **93**, 260; *C.-B.* **1908** I, 1355); J. U. NEF (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 645; *C.-B.* **1908** I, 1827). — *Über dreiwertigen Kohlenstoff:* M. GOMBERG (*Ber.* **33**, 3144; *C. B.* **1900** II, 1275; *J. Am. Chem. Soc.* **23**, 315 u. 496; *C.-B.* **1901** I, 1101; **1901** II, 638; *J. Am. Chem. Soc.* **24**, 597; *C.-B.* **1902** II, 593; *Ber.* **36**, 376; *C.-B.* **1903** I, 715); F. KEHRMANN u. F. WENTZEL (*Ber.* **34**, (1901) 3815); J. F. NORRIS (*Am. Chem. J.* **25**, 117; *C.-B.* **1901** II, 699); J. F. NORRIS u. LLORA R. CULVER (*Am. Chem. J.* **29**, 129; *C.-B.* **1903** I, 714); W. LOEB (*Ber.* **36**, 3063; *C.-B.* **1903** II, 946); A. E. TSCHITSCHIBABIN (*Ber.* **37**, (1904) 4709; *C.-B.* **1905** I, 366; *J. russ. phys. Ges.* **37**, 109; *C.-B.* **1905** I, 1101); J. SCHMIDLIN (*Ber.* **39**, (1906) 4183; *C.-B.* **1907** Ia, 255). — *Über zweiwertigen Kohlenstoff:* J. A. R. NEWLANDS (*Chem. N.* **13**, 229; *J. B.* **1866**, 15); J. U. NEF (*Ann.* **270**, (1892) 267; **280**, (1894) 291; **287**, (1895) 265 u. 303; **298**, (1897) 202, 274 u. 332; *C.-B.* **1892** II, 475; **1894** II, 731; **1895** II, 595 u. 637; **1898** I, 181, 314 u. 368). — Im Acetondifluorhydrat nimmt FR. LANDOLPH (*Compt. rend.* **96**, 580; *J. B.* **1883**, 1298) sechswertigen C an. — Nach J. U. NEF (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1549; *C.-B.* **1905** I, 337) ist die Valenz des C nicht konstant. — Vgl. a. noch J. A. WANKLYN (*Chem. N.* **70**, 88; *C.-B.* **1894** II, 546).

M. Verwendung. I. Amorpher Kohlenstoff. — In der Zuckerfabrikation. Vgl. besonders VENTZKE (*J. prakt. Chem.* **57**, 332; *J. B.* **1852**, 323); ANTHON (*Dingl.* **160**, 304; *C.-B.* **1861**, 502; *J. B.* **1861**, 919; *Dingl.* **189**, 72 u. 137; *C.-B.* **1868**, 1001 u. 1003; *J. B.* **1868**, 958); C. STAMMER (*Dingl.* **162**, 62; *J. B.* **1861**, 920; *Dingl.* **164**, 63; *J. B.* **1862**, 683; *Dingl.* **187**, 64; *C.-B.* **1868**, 1002; *J. B.* **1868**, 959; *Dingl.* **208**, 317; *J. B.* **1873**, 1072); LEPLAY u. CUISINIER (*Compt. rend.* **54**, 270; *Instit.* **30**, 60; *J. B.* **1862**, 682); DAMMER (*Dingl.* **163**, 386; *J. B.* **1862**, 683); J. RENNER (*Dingl.* **166**, 291; *J. B.* **1862**, 683); V. WALLACE (*Chem. N.* **17**, 249; *J. prakt. Chem.* **105**, 314; *J. B.* **1868**, 958; *Am. Chemist* **1870**, 139 u. 184; *J. B.* **1870**, 1201; *Dingl.* **201**, 159; *J. B.* **1871**, 1078); E. WERNEKINK (*Dingl.* **203**, 60; *J. B.* **1872**, 1026); C. SCHEIBLER (*Dingl.* **204**, 236; *J. B.* **1872**, 1027); FR. KNAPP (*Dingl.* **204**, 422; *J. B.* **1872**, 1027); H. EISFELDT u. C. THUMB (*Dingl.* **206**, 405; *J. B.* **1872**, 1028); FR. SEBOR (*Dingl.* **208**, 350; *J. B.* **1873**, 1072); DUNOD u. BOUGLEUX (*Am. Chemist* **3**, 265; *J. B.* **1873**, 1072); C. PREIS (*Dingl.* **210**, 396; *J. B.* **1873**, 1074); A. GAWALOVSKI (*Dingl.* **214**, 258; *J. B.* **1874**, 1171); FR. TIEMANN (*D. Zucker-Ind.* **13**, 441; *C.-B.* **1888**, 696; *J. B.* **1888**, 2787); B. E. R. u. J. A. B. NEWLANDS (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 419; *J. B.* **1888**, 2787); E. BAUER (*Z. angew. Chem.* **1888**, 385; *J. B.* **1888**, 2787); J. LUX (*D. R.-P.* 92922 (1894); *C. B.* **1897** II, 927). Vgl. ferner die Handbücher der angewandten Chemie. — Zu elektrischen Zwecken. S. besonders FIGUIER (*J. Pharm.* [4] **11**, 280; *J. B.* **1870**, 152); W. BEETZ (*Wied. Ann.* **5**, 1; *J. B.* **1878**, 139); TH. DU MONCEL (*Compt. rend.* **90**, 64; *J. B.* **1880**, 163); J. N. DOUGLASS (*Proc. Roy. Soc.* **40**, 500; *J. B.* **1886**, 2152); W. CASE (*Elektrot. Z.* **11**, (1887) 506; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 120; *J. B.* **1888**, 348); E. H. LIVEING (*Engl. P.* 3743 u. 3744 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 161; *C.-B.* **1894** I, 1039); H. Y. CASTNER (*Engl. P.* 19809 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1067; *C.-B.* **1895** I, 518); P. STIENS (*D. R.-P.* 85592 (1895); *Ber.* **29**, (1896) Ref. 320); FRANK KRAEMER (*D. R.-P.* 90197 (1896); *C.-B.* **1897** I, 1040); K. W. HERTEL (*D. R.-P.* 93978 (1896); *C.-B.* **1897** I, 1084); J. HADDON DOUGLAS-WILLAN u. F. E. WELKINS BOWEN (*D. R.-P.* 98210 (1896); *C.-B.* **1898** II, 737); J. ZELLNER (*Z. Elektrochem.* **5**, 450; *C.-B.* **1899** I, 1057); CHEM. THERMO-INDUSTRIE (*D. R.-P.* 102200 (1898); *C.-B.* **1899** II, 79); F. WINTELER (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 356; *C.-B.* **1901** I, 81); GEBR. SIEMENS u. CO. (*D. R.-P.* 169547 (1905); 185498 (1906); 190798 (1907); *C.-B.* **1906** Ib, 1639; **1907** IIa, 762; **1908** I, 80); AL. BERNINGER u. R. SCHUSTER (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.* [2] **17**, 28; *C.-B.* **1907** IIa, 433); E. LANGER (*D. R.-P.* 190797 (1906); *C-B.* **1908** I, 80); E. W. JUNGNER (*D. R.-P.* 199250 (1906); *C.-B.* **1908** II, 212); A. BERNINGER

u. R. Edler (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.* [2] **18**, 70; *C.-B.* **1908** II, 918); C. Schwarzwälder u. E. Hummel (*D. R.-P.* 201709 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1072). — Zur Fabrikation von Schmelztiegeln. E. Müller (*Z. Elektrochem.* **13**, 108; *C.-B.* **1907** Ib, 1373). — Zur Fabrikation von Probierzylindern. Gerh. Stein (*Z. anorg. Chem.* **55**, 159; *C.-B.* **1907** IIb, 1216). — Zu Zwecken der Filtration und Desinfektion. S. besonders Stenhouse (*Pharm. J. Trans.* **13**, 454; *Chem. Gaz.* **1854**, 132; *Ann.* **90**, 186; *Dingl.* **133**, 28; *J. prakt. Chem.* **62**, 190; *Pharm. C.-B.* **1854**, 495; *J. B.* **1854**, 298); H. Eulenburg u. H. Vohl (*Dingl.* **198**, 435; *J. B.* **1870**, 1178); H. Vohl (*Arch. Pharm.* [2] **145**, 193; *J. B.* **1872**, 216); F. Grace Calvert (*Proc. Roy. Soc.* **20**, 187 u. 191; *Chem. N.* **25**, 151 u. 157; *J. B.* **1872**, 1006); von Kletzinsky (*Dingl.* **209**, 396; *J. B.* **1873**, 1010); P. A. Maignen (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 223; *J. B.* **1886**, 2108); P. Pressé (*D. R.-P.* 105850 (1898); *C.-B.* **1900** I, 492); F. Stolle (*Z. Ver. Zuckerind.* **1900**, 872; *C.-B.* **1900** II, 1299). — Als Enthaarungsmittel in Gerbereien. Andersen (*Dingl.* **210**, 397; *J. B.* **1873**, 1064). — In der Sprengstofftechnik. Hellhoff (*D. R.-P.* 17822 (1880); *Ber.* **14**, (1881) 122; *Dingl.* **246**, 184; *J. B.* **1882**, 1410). — Bei der Raffination von Rohspiritus. W. Schultze (*Dingl.* **206**, 211; *J. B.* **1872**, 1039); M. Glasenapp (*Z. angew. Chem.* **1898**, 617 u. 665; *C.-B.* **1908** II, 258 u. 515); A. Bogajawlensky u. V. Humnicki (*Z. angew. Chem.* **21**, 1639; *C.-B.* **1908** II, 1137). — Als Konduktor bei der Darst. von Ozon. A. Boillot (*Compt. rend.* **75**, 214 u. 1712; *J. B.* **1872**, 167). — Zur Aufbewahrung explodierbarer Gase. C. Hubert (*D. R.-P.* 200930 (1905); *C.-B.* **1908** II, 653). — Bei Dampfdichtebestimmungen. J. Dewar u. Humphrey Owen Jones (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 229; *C.-B.* **1908** I, 1246). — Zur Verflüssigung von Gasen und bei Versuchen mit fl. Luft. Melsens (*Compt. rend.* **77**, 781; *Phil. Mag.* [4] **46**, 410; *Dingl.* **210**, 394; *J. B.* **1873**, 23); J. Dewar; A. Wohl u. M. S. Losanitsch; G. Claude u. R. J. Lévy (*Compt. rend.* **142**, 876; *C.-B.* **1906** Ib, 1725). — Zur Fabrikation von Tuschen, Tinten, Bleistiften, Lacken, Druckerschwärze, Bogenlampenkohle usw. Vgl. J. Machtolf (*D. R.-P.* 194939 (1905); *C.-B.* **1908** I, 1117). — Das aus amerikanischem Naturgas hergestellte Kohlenschwarz (s. S. 480) eignet sich wegen seines schönen Glanzes und der intensiven Farbe als Druckerfarbe. Ein Kohlenschwarz, mit dem 100 fachen Gew. Bleiweiß in Öl zerrieben, gibt ein sehr dunkles Grau, welches etwa dreimal so gut deckt wie eine aus gutem Lampenschwarz bereitete Farbe. Zur Darst. eines Firnis von gegebener Konsistenz erfordert Gasschwarz doppelt soviel Öl wie Lampenschwarz; die Mischung macht mehr Mühe, der Firnis trocknet schlechter und bildet leichter Klümpchen als der aus Lampenschwarz bereitete. Während Lampenschwarz in W. nicht suspendiert wird, mischt sich Gasschwarz sehr leicht mit demselben (Erkennung). Verwendung findet das Kohlenschwarz auch für Druckerschwärze, Schuhwichse, Ofenschwärze und viele andere Zwecke. G. L. Cabot. Durch den schönen sammetartigen Glanz unterscheidet sich Gasschwarz von Lampenschwarz; das Färbungsvermögen ist aber nicht größer als das des Lampenschwarzes; störend ist bei beiden Sorten die Ggw. von Chrysen und Pyren, die sich in dem zur Darst. der Druckerschwärze angewandten Firnis lösen und das Ausfließen der Schrift verursachen. Diese Stoffe können nur durch Erhitzen des Schwarzes auf Rotglut zerstört werden. R. Irvine (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, 131; *C.-B.* **1894** I, 795). — Das sich bei der Einw. von CO, CO_2 oder diese Verbb. enthaltenden Gasen auf C_2H_2 oder Karbide ausscheidende Kohlepulver ist frei von allen teerigen Bestandteilen und in so feiner Verteilung, daß es mit Vorteil zur Fabrikation feinster Druckerschwärze und als Ersatz für chinesische Tusche verwendet werden kann. A. Frank (*D. R.-P.* 112416 (1899); *C.-B.* **1900** II, 827). — Nach Stenhouse (*Pharm. J. Trans.* **17**, 420; *Ann.* **106**, 125; *Dingl.* **148**, 461; *C.-B.* **1858**, 544; *J. B.* **1858**, 70) wird der unangenehme Geruch, welchen der aus verd. H_2SO_4 oder HCl mit käuflichem Zn und mehr noch der mit Schmiede- oder gar mit Gußeisen bereitete H besitzt, vollständig beseitigt, wenn man das Gas durch eine mit Holzkohlestückchen gefüllte Röhre leitet. Die Wirksamkeit des C dauert lange und kann ihm durch Glühen in verschlossenen Gefäßen wiedergegeben werden. In gleicher Weise läßt sich auch das aus Kreide oder Kalkstein durch verd. H_2SO_4 entwickelte, stets widerlich riechende CO_2 geruchlos machen.

II. Graphit. a) *Natürlicher und künstlicher.* — Zur Fabrikation von Bleistiften. R. Wagner (*Techn. J. B.* **1869**, 230; *Polyt. C.-B.* **1870**, 1221; *C.-B.* **1870**, 606; *J. B.* **1870**, 1110). — Zu elektrischen Zwecken. S. besonders: Jacquelain (*Compt. rend.* **94**, 887; *Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, 537; *J. B.* **1882**, 1453); F. Foerster (*Z. Elektrochem.* **8**, 143; *C.-B.* **1902** I, 801); Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen (*D. R.-P.* 161802 (1903); *C.-B.* **1905** II, 662); Nya Ackumulator-Aktiebolaget Jungner (*D. R.-P.* 193108 (1906);

C.-B. **1908** I, 687); GLÜHLAMPENWERKE ANKER (*D. R.-P.* 196906 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1348). — Als Färbematerial. (Hierzu werden zweckmäßig nur die amorphen Graphite benutzt). JOH. STINGL (*Ber.* **6**, 391; *Chem. N.* **27**, 264; *Dingl.* **208**, 225; *J. B.* **1873**, 240). — Zur Fabrikation von Schmelztiegeln. (Hierzu werden zweckmäßig die blättrigen Graphite benutzt). JOH. STINGL, A. BRAND (*Dingl.* **256**, 229; *J. B.* **1885**, 2024). — Zur Fabrikation von Muffeln. Vgl. J. M. PICKEL u. C. B. WILLIAMS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1277; *C.-B.* **1904** I, 607). — Der durch Befeuchten mit HNO_3 und darauf folgendes Glühen und Reinigen erhaltene plastische, fein verteilte Graphit kann (allein, oder mit anderen Stoffen gemischt) Verwendung finden: zum Pressen von Platten, Zylindern, Stäben usw.; zu den verschiedensten Zwecken, z. B. zu elektrischen; in der Bleistiftfabrikation; zum Glätten von Schießpulver, Sprengstoffen und anderen Pulvern, um sie z. B. vor Feuchtigkeit zu schützen; zur Herst. von Legierungen; allein oder unter Zusatz anderer Substanzen als Ersatz der Holz-, Tier- und Knochenkohle zum Entfärben, Reinigen, Desinfizieren usw. von Fll.; zum Anfertigen von allerlei Schmieren für Maschinen, Gerätschaften, Wagen, Gebrauchsgegenständen, Holz usw.; zum Anfertigen von Farben, Färbemitteln u. a. für Glas- und Porzellan; zum Anfertigen von sogen. Schmelz- bzw. Probierkegeln und allen anderen feuerfesten Gerätschaften, wie Öfen, Ofenplatten, Kochgeschirren, Waschkesseln usw.; zur Darst. von Graphit- und C-Verbb., wie Graphitsäure usw., zur Herst. von Kitten, von Poliermitteln und sogen. Poliment, von Messerschärfmassen; zu galvanoplastischen Zwecken; zur Herst. von sogen. platinisierten Graphitbatterien und anderen Batterien und von sog. Rost- oder Nadelpapieren. W. LUZI (*D. R.-P.* 66804 (1891); *C.-B.* **1893** I, 633). — Übersicht über die Verwendung: R. BIEDERMANN bei HOFMANN (*Entw. d. chem. Ind.* **1**, 247; *Monit. scient.* [3] **6**, 1025; *J. B.* **1876**, 1089).

b) *Kolloider.* — Hat sich als Schmiermittel für schnell rotierende Wellen bewährt und schützt Fe und Stahl im W. vor Rost. Zwei Präparate kommen unter den Bezeichnungen „*Oildag*" und „*Aquadag*" in den Handel. E. G. ACHESON (*J. Franklin Inst.* **164**, (1907) 375; *C.-B.* **1908** I, 210). — In wss. Suspension zum Schmieren der Zylinder von Dampfmaschinen. E. G. ACHESON (*D. R.-P.* 191840 (1907); *C.-B.* **1908** I, 580).

III. Diamant. — Als Schmuckgegenstand. — Zur Prüfung der Härte von Mineralien. Vgl. R. FRANZ (*Pogg.* **80**, (1850) 37; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **11**, (1851) 225; *J. B.* **1850**, 696); RIVOT (*Arch. phys. nat.* **11**, 56; *J. B.* **1849**, 716). — Um harten Gesteinen, wie Granit, Porphyr u. a. mit verhältnismäßiger Leichtigkeit und in großem Maßstabe auf der Drehbank runde Formen zu geben. DELESSE (*Matériaux de construction de l'expos. univ. de 1855* (*Paris* **1856**), 17; *J. B.* **1856**, 828). — Der Diamant im Dienste der chemisch-physikalischen Instrumententechnik: A. GAWALOWSKI (*Z. anal. Chem.* **47**, 303; *C.-B.* **1908** I, 2074).

N. Nachweis und Bestimmung des Kohlenstoffs. a) *Nachweis.* — Durch Verbrennen an der Luft, in O, mit CuO oder $PbCrO_4$, durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 oder einem Gemische von CrO_3 und H_2SO_4 und Nachweis des gebildeten CO_2. [Näheres s. bei diesem.] — Mikrochemischer Nachweis: H. BEHRENS (*Z. anal. Chem.* **30**, 125; *C.-B.* **1891** I, 804).

b) *Bestimmung.* I. *Für sich.* — Durch Umwandlung in CO_2. — α) *Trockner Weg.* — 1. Durch Erhitzen mit CuO oder $PbCrO_4$ und Auffangen des gebildeten CO_2 in Kalilauge. DUMAS u. STAS (*Compt. rend.* **11**, (1840) 991; *Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 1). — 2. Nach M. DENNSTEDT (*Ber.* **30**, 1590 u. 2861; *C.-B.* **1897** II, 382; **1898** I, 138; *Z. anal. Chem.* **41**, 525; *C.-B.* **1902** II, 1340; *Chem. Ztg.* **28**, 35; *C.-B.* **1904** I, 690; *Chem. Ztg.* **29**, 52; *C.-B.* **1905** I, 627; *Ber.* **38**, (1905) 3729; *C.-B.* **1906** Ia, 81; *Z. anal. Chem.* **45**, 26; *C.-B.* **1906** Ia, 1045; *Z. angew. Chem.* **19**, 517; *C.-B.* **1906** Ib, 1507; *Ber.* **39**, 1623; *C.-B.* **1906** IIa, 162; *J. prakt. Chem.* [2] **73**, 570; *C.-B.* **1906** IIa, 816; *Z. physiol. Chem.* **52**, 181; *C.-B.* **1907** IIa, 428; *Ber.* **40**, 3677 u. 4300; *C.-B.* **1907** IIb, 1655 u. 2073; *Die Entw. d. organ. Elementaranalyse, Stuttgart* **1899**; *Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse f. wiss. u. techn. Zwecke, 2. Aufl., Hamburg* **1906**). S. a. M. DENNSTEDT u. F. HASSLER (*Z. anal. Chem.* **42**, 417; *C.-B.* **1903** II, 635; *J. Gasbel.* **49**, 45; *C.-B.* **1906** Ia, 868; *Ber.* **41**, 2778; *C.-B.* **1908** II, 1467). — β) *Nasser Weg.* — Durch Erhitzen mit CrO_3 und konz. H_2SO_4 und Auffangen des gebildeten Kohlendioxyds. R. E. ROGERS u. W. M. ROGERS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **5**, (1848) 352; **6**, (1848) 110; *J. B.* **1847/48**, 333 u. 943).

Wichtige Modifikationen und kritische, diese Methoden betreffende Untersuchungen. [Alphabetisch nach den Autoren geordnet.] — E. H. v. BAUMHAUER (*Arch. néerland.* **1**, 179; *Z. anal. Chem.* **5**, 141; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, 131; *Z. Chem.* [2] **2**, 428; *J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 257; *J. B.* **1866**, 812); BERTHELOT (*Compt. rend.* **102**, 951; *J. B.* **1886**, 1996; *Compt. rend.* **114**, 317; *C.-B.* **1892** I, 504); F. BROWNE (*Chem. N.* **98**, 51; *C.-B.* **1908** II,

1066); C. Brunner (*Pogg.* **95**, 379; *Pharm. C.-B.* **1855**, 625; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 11; *J. B.* **1855**, 773); C. A. Burghardt (*Chem. N.* **55**, 121; *J. B.* **1887**, 2436); L. Carius (*Ann.* **116**, 1; *Z. Chem.* **1860**, 757; *C.-B.* **1860**, 1002; *J. B.* **1860**, 668); O. Carrasco u. G. Plancher (*Atti dei Linc.* [5] **14**, (1905) II, 613; *C.-B.* **1906** Ia, 701; *Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 492; *C.-B.* **1907** Ia, 299); S. Cloëtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **68**, 394; *Z. anal. Chem.* **2**, 413; *J. B.* **1863**, 98); C. F. Cross u. E. F. Bevan (*Chem. N.* **52**, (1885) 207; **55**, (1887) 2 u. 46; *J. B.* **1885**, 1982; **1887**, 2436); J. J. Dobbie u. A. Lauder (*Chem. N.* **77**, 215; *C.-B.* **1898** II, 63); Donny (*Instit.* **32**, 403; *J. B.* **1864**, 722); A. Dupré u. H. W. Hake (*J. Chem. Soc.* **35**, 159; *J. B.* **1879**, 1057); E. Frankland u. B. F. Duppa (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, (1863) 415; *Chem. N.* **8**, (1863) 262; *Ann.* **130**, (1864) 104; *J. prakt. Chem.* **92**, (1864) 199; *Z. Chem.* **1864**, 120; *C.-B.* **1864**, 198; *J. B.* **1863**, 700); P. Fritsch (*Ann.* **294**, 79; *C.-B.* **1897** I, 257); W. F. Gintl (*Ber. Berl. Akad.* [II] **57**, 590; *Z. anal. Chem.* **7**, 302; *Z. Chem.* [2] **4**, 729; *J. prakt. Chem.* **105**, 59; *J. B.* **1868**, 884); Graeger (*Ann.* **111**, 124; *Arch. Pharm.* [2] **99**, 277; *Dingl.* **153**, 466; *J. prakt. Chem.* **77**, 502; *C.-B.* **1859**, 736; *J. B.* **1859**, 693); G. Gustavson (*Ber.* **19**, 881; *J. B.* **1886**, 1996); F. Haber u. S. Grinberg (*Z. anorg. Chem.* **36**, 557; *C.-B.* **1897**, 713); A. D. Hall, N. H. J. Miller u. N. Marmu (*Proc. Chem. Soc.* **22**, 103; *J. Chem. Soc.* **89**, 595; *C.-B.* **1906** IIa, 69); W. Hempel (*Z. anal. Chem.* **17**, 409; *Dingl.* **163**, 426; *J. B.* **1878**, 1069); W. Herapath (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, 49; *C.-B.* **1864**, 606; *Z. anal. Chem.* **3**, 358; *J. B.* **1864**, 722); D. Holde u. Schlüter (*Ber.* **39**, 1615; *C.-B.* **1906** IIa, 161; *Mitt. Materialpr.-Amt* **24**, 268; *C.-B.* **1907** Ia, 664); P. Jannasch u. V. Meyer (*Ann.* **233**, 375; *Ber.* **19**, 949; *J. B.* **1886**, 1953); G. St. Johnson (*Chem. N.* **67**, 99; *C.-B.* **1893** I, 662); J. Kjeldahl (*Meddeleser fra Carlsberg Labor.* **3**, 110; *Chem. Ztg.* **15**, *Rep.* 226; *C.-B.* **1891** II, 723); A. Kleine (*Z. angew. Chem.* **19**, 1712; *St. u. Eisen* **26**, 1194; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, 531; *C.-B.* **1906** IIb, 1868; *Z. anal. Chem.* **46**, 38; *C.-B.* **1907** Ia, 584); Klingemann (*Ann.* **275**, 92; *C.-B.* **1893** I, 1045); K. Kraut (*Z. anal. Chem.* **2**, (1863) 242; *C.-B.* **1864**, 495; *J. B.* **1863**, 700); U. Kreusler (*Z. Chem.* [2] **2**, (1866) 292; *Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 216; *Bull. soc. chim.* [2] **7**, (1867) 164; *J. B.* **1866**, 815); A. Ladenburg (*Ann.* **135**, 1; *Z. Chem.* [2] **1**, 497; *Z. anal. Chem.* **4**, 192; *J. prakt. Chem.* **96**, 346; *C.-B.* **1865**, 911; *Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 485; *Bull. soc. chim.* [2] **4**, 261; *J. B.* **1865**, 729); G. Lechartier (*Ann. Chim. Phys.* [5] **19**, 257; *J. B.* **1880**, 1200); E. Lippmann u. F. Fleissner (*Monatsh.* **7**, 9; *Ber. Wien. Akad.* **93**, 79; *J. B.* **1886**, 1952); J. Löwe (*Z. anal. Chem.* **9**, 216; *J. B.* **1870**, 1019); H. Malfatti (*Z. anal. Chem.* **32**, (1893) 754; *C.-B.* **1894** I, 655); W. Mayer (*Ann.* **95**, 204; *J. prakt. Chem.* **66**, 382; *J. B.* **1855**, 771); Ch. Mène (*Compt. rend.* **56**, 446; *Chem. N.* **7**, 291; *Z. Pharm.* **1863**, 215; *C.-B.* **1863**, 708; *Z. anal. Chem.* **2**, 223; *J. B.* **1853**, 700); J. Messinger (*Ber.* **21**, (1888) 2910; **23**, (1890) 2756; *J. B.* **1888**, 2561; *C.-B.* **1890** II, 774); A. Mitscherlich (*Pogg.* **130**, 536; *Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 136; **7**, 272; *Ber.* **1**, 45; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, 378; *Instit.* **36**, 271; *Viertelj. prakt. Pharm.* **17**, (1868), 551; *J. B.* **1867**, 855; **1868**, 882; *Ber.* **6**, 1000; *J. B.* **1873**, 948); G. J. Mulder (*Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 2; *J. B.* **1861**, 820); A. Müller (*J. prakt. Chem.* **80**, (1860) 118; *J. B.* **1859**, 693); J. Oser (*Monatsh.* **11**, 486; *C.-B.* **1891** I, 369); E. Pflüger (*Z. anal. Chem.* **18**, 296; *J. B.* **1879**, 1057); Pflüger, Finkler u. Oppenheim (*Arch. Physiol.* **18**, (1878) 117; *C.-B.* **1879**, 218; *J. B.* **1879**, 1059); T. L. Phipson (*Chem. N.* **21**, 253; *J. B.* **1870**, 1020); Piria (*Cimento* **1**, (1855) 13; **5**, (1857) 321; *J. B.* **1855**, 772; **1857**, 573); J. Pouget u. D. Chouchak (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 75; *C.-B.* **1908** I, 1088); L. Prunier (*Compt. rend.* **109**, (1889) 904; *C.-B.* **1890** I, 189); de Roode (*Am. Chem. J.* **12**, 226; *C.-B.* **1890** II, 77); H. Schiff (*Ann.* **195**, 299; *Z. anal. Chem.* **18**, 484; *J. B.* **1879**, 1058); Fr. Schulze (*Z. anal. Chem.* **5**, (1866) 269; *Z. Chem.* [2] **3**, (1867) 391; *J. B.* **1866**, 815); J. W. Slater (*Chem. Gaz.* **1855**, 53; *J. prakt. Chem.* **65**, 253; *J. B.* **1855**, 817); O. Stachowsky (*Ber.* **20**, 299; *J. B.* **1887**, 2468); F. W. Streatfield u. L. Eynon (*Chem. N.* **79**, 50; *C.-B.* **1899** I, 637); O. F. Tower (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 596; *C.-B.* **1899** II, 452); Violette (*Compt. rend.* **70**, 730; *Dingl.* **196**, 480; *Z. Chem.* [2] **6**, 318; *J. B.* **1870**, 1020); J. A. Wanklyn u. W. J. Cooper (*Chem. N.* **38**, 133; *J. B.* **1878**, 1070); J. A. Wanklyn u. Frank (*Phil. Mag.* [4] **26**, 554; *J. B.* **1863**, 700); C. M. Warren (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **38**, 387; *Z. anal. Chem.* **3**, 272; *J. B.* **1864**, 722; *J. prakt. Chem.* **94**, 257; *C.-B.* **1865**, 401); C. Weltzien (*Ann.* **90**, 129; *J. prakt. Chem.* **63**, 309; *Pharm. C.-B.* **1854**, 632; *J. B.* **1854**, 740).

Methode zur Bestimmung von kleinsten Mengen C, insbesondere des C der organischen Substanzen, im Wasser: N. Popowsky (*Arch. Hyg.* **65**, 1; *C.-B.* **1908** I, 764).

II. *Im Graphit.* — R. E. Rogers u. W. M. Rogers (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **5**, 352; *Pharm. C.-B.* **1848**, 731; *J. B.* **1847/48**, 943); J. Löwe (*Dingl.* **148**, 432; *J. B.* **1858**, 588); W. Eggertz (*Dingl.* **170**, 350; *Z. anal. Chem.* **2**, 433; *Chem. N.* **7**, 254; *J. B.* **1863**, 690; *Bull. soc. chim.* [2] **1**, 226; *C.-B.* **1864**, 494; *Chem. N.* **17**, 232; *J. B.* **1868**, 853); W. F. Gintl (*Ber. Wien. Akad.* [II] **57**, 285; *Z. anal. Chem.* **7**, 422; *Z. Chem.* [2] **4**, 504; *Dingl.* **189**, 234; *J. prakt. Chem.* **104**, 189; *J. B.* **1868**, 855); Boussingault (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, 243; *Dingl.* **197**, 228; *Chem. N.* **22**, 317; *J. B.* **1870**, 975); Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [4] **19**, 399; *J. B.*

1870, 978); F. Stolba (*Dingl.* **198**, 213; *J. B.* **1870**, 978; *Listy Chemiké* **13**, 119; *C.-B.* **1889** I, 297); F. A. Cairus (*Am. Chemist* **2**, 140; *Z. anal. Chem.* **11**, 460; *J. B.* **1872**, 903); C. Bischof (*Dingl.* **204**, 139; *J. B.* **1872**, 989); J. Stingl (*Ber.* **6**, 391; *Chem. N.* **27**, 264; *Dingl.* **208**, 225; *J. B.* **1873**, 926); G. C. Wittstein (*Dingl.* **216**, 45; *J. B.* **1875**, 940); H. Schwarz (*Dingl.* **216**, 372; *J. B.* **1875**, 941); Widmer (*Z. anal. Chem.* **29**, 160; *C.-B.* **1890** I, 977); G. Auchy (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 47; *C.-B.* **1900** I, 627); Westhoff (*Chem. Ztg.* **26**, 521; *C.-B.* **1902** II, 154); A. G. Stillwell (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 759; *C.-B.* **1902** II, 231); G. T. Dougherty (*Chem. N.* **86**, 28; *C.-B.* **1902** II, 665); Goutal (*Compt. rend.* **135**, 477; *C.-B* **1902** II, 1076); C. M. Johnson (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 773; *C.-B.* **1908** II, 199).

Trennung des Graphits von Firnis in Farben: T. E. Thomsen (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1602; *C.-B.* **1907** Ia, 72). — Geeignete Mittel zur Aschebestimmung im Graphit: S. S. Stadler (*J. Franklin Instit.* **144**, 201; *C.-B.* **1907** IIb, 1445).

III. *In Karbiden.* — Vgl. besonders: O. Mühlhäuser (*Z. anal. Chem.* **32**, 564; *C.-B.* **1893** II, 984); L. Schneider (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **42**, 241; *C.-B.* **1894** II, 113); O. Pettersson (*Ber.* **28**, 2419; *C.-B.* **1895** II, 960); H. v. Jüptner (*Oester. Z. Berg-Hüttenw.* **45**, 341 u. 379; *C.-B.* **1897** II, 388 u. 389); H. Moissan (*Der elektr. Ofen, 2. Aufl.,* **1900**).

IV. *Im Aluminium.* — W. Hampe (*Chem. Ztg.* **14**, (1890) 1777; *C.-B.* **1891** I, 276); Regelsberger (*Z. angew. Chem.* **1891**, 442 u. 473; *C.-B.* **1891** II, 599); H. Moissan (*Compt. rend.* **121**, (1895) 851; *C.-B.* **1896** I, 223).

V. *Im Zink.* — R. Funk (*Ber.* **28**, (1895) 3129; *C.-B.* **1896** I, 391).

VI. *Im Eisen und Stahl.* — Vgl. besonders [alphabetisch nach den Autoren geordnet]: C. Alvargonzalez (*Am. Chemist* **5**, 437; *J. B.* **1875**, 954); G. Auchy (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 243; *C.-B.* **1898** I, 1064); J. A. Aupperle (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 858; *C.-B.* **1906** IIa, 818); Barba (*St. u. Eisen* **12**, 380; *C.-B.* **1892** II, 58); A. A. Blair (*Z. angew. Chem.* **1891**, 457; *C.-B.* **1891** II, 589; *J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 223; **22**, (1900) 719; *C.-B.* **1896** I, 1026; **1900** II, 1291); Blodget-Britton (*Chem. N.* **22**, (1870) 101; **26**, (1872) 139; *Dingl.* **197**, (1870) 501; **206**, (1872) 182; *J. B.* **1870**, 975; **1872**, 903); B. Blount (*Monit. scient.* [4] **2**, 966; *Chem. N.* **57**, 27; *J. B.* **1888**, 2541; *Analyst* **25**, 141; *C.-B.* **1900** II, 287); L. Blum (*Z. anal. Chem.* **28**, 450; *Ber.* **22**, Ref. 705; *C.-B.* **1889** II, 512); Boussingault (*Compt. rend.* **66**, 873; *Chem. N.* **17**, 267; *Z. Chem.* [2] **4**, 535; *Dingl.* **189**, 120; *J. B.* **1868**, 852; *Ann. Chim. Phys.* [4] **19**, 78; *Dingl.* **197**, 25 u. 152; *Chem. N.* **21**, 120; *J. B.* **1870**, 973; *Ann. Chim. Phys.* [5] **5**, 148; *J. B.* **1875**, 951); H. Brearley (*Chem. N.* **81**, 91; *C.-B.* **1900** I, 689); H. Brearley u. R. L. Leffler (*Chem. N.* **75**, 241; *C.-B.* **1897** II, 67); A. Bernemann (*Chem. N.* **48**, 168; *J. B.* **1883**, 1554); F. A. Cairus (*Am. Chemist* **2**, 140; *J. B.* **1871**, 913): Ad. Carnot u. E. Goutal (*Ann. chim. anal. appl.* **4**, 73; *C.-B.* **1899** I, 903); A. B. Clemence (*Chem. N.* **48**, 206; *J. B.* **1883**, 1554); Clerc (*Dingl.* **257**, 527; *J. B.* **1885**, 1921); A. S. Mc Creath (*Dingl.* **225**, 369; *J. B.* **1877**, 1056); F. L. Crobaugh (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 104; *C.-B.* **1894** I, 697); H. E. Dillner (*St. u. Eisen* **27**, (1907) 1699; *C.-B.* **1908** I, 672); Ed. Donath u. W. Ehrenhofer (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **45**, 284; *C.-B.* **1897** II, 61); G. T. Dougherty (*Chem. N.* **80**, 121; *C.-B.* **1899** II, 846); C. B. Dudley u. F. N. Pease (*J. Am. Chem. Soc.* **15**, 526; *C.-B.* **1894** I, 106); A. Dupré u. H. W. Hake (*J. Chem. Soc.* **35**, 159; *J. B.* **1879**, 1057); Eggertz (*Am. Chemist* **6**, 348; *J. B.* **1876**, 989); F. von Ehrenwerth (*Dingl.* **215**, 184; *J. B.* **1875**, 954); A. H. Elliot (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 182; *Ber.* **2**, 165; *Chem. N.* **19**, 152; *Z. anal. Chem.* **8**, 410; *Z. Chem.* [2] **5**, 416; *J. B.* **1869**, 877; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 49; *Dingl.* **195**, (1870) 91; *J. Pharm. Chim.* [4] **11**, (1870) 351); N. Fedoroff (*Z. Chem.* [2] **5**, 16; *J. Pharm. Chim.* [4] **9**, 319; *J. B.* **1869**, 877); F. Foerster (*Z. anorg. Chem.* **8**, 274; *C.-B.* **1895** I, 1039); Allen P. Ford u. J. M. Bregowsky (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 1113; *C.-B.* **1900** I, 371); H. Forestier (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 583; *C.-B.* **1895** II, 63); R. Fresenius u. E. Hintz (*Z. anal. Chem.* **29**, 28; *C.-B.* **1890** I, 1014); L. Fricke (*St. u. Eisen* **26**, 666; *C.-B.* **1906** IIa, 702); W. Galbraith (*Chem. N.* **35**, 43; *J. B.* **1877**, 1056); W. Gintl (*Dingl.* **257**, 527; *J. B.* **1855**, 1921); A. Girard (*Rev. Chim. anal. appl.* **6**, 13; *C.-B.* **1898** I, 634); H. Göckel (*Z. angew. Chem.* **1900**, 1034; *C.-B.* **1900** II, 1036); Ch. Göttig (*Preisarbeit des Ver. Beförd. Gewerbfl., Berlin* **1894**; *C.-B.* **1894** I, 228); Th. Gray u. J. G. Robertson (*J. Soc. Chem. Ind.* **32**, 704; *C.-B.* **1904** II, 614); Grunert (*Dingl.* **195**, 136; *J. B.* **1870**, 976); Th. Grzeschik (*Chem. Ztg.* **32**, 1092; *C.-B.* **1908** II, 1797); E. Harbeck u. G. Lunge (*Z. anorg. Chem.* **16**, 67; *C.-B.* **1898** I, 475); W. Hempel (*Z. angew. Chem.* **1894**, 22; *C.-B.* **1894** I, 438); Hermann (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 375; *Chem. N.* **21**, 295; *J. B.* **1870**, 977); O. Herting (*Z. angew. Chem.* **1899**, 1193; *C.-B.* **1900** I, 220); F. W. Hoog (*Chem. N.* **58**, 175 u. 199; *J. B.* **1888**, 2542); E. E. Hunt (*Iron* **1884**, No. 580; *J. B.* **1885**, 1922); Helen Isham u. J. Aumer (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1236; *C.-B.* **1908** II, 1207); E. Jaboulay (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **9**, 178; *C.-B.* **1906** IIa, 164); R. Job u. Ch. T. Davies (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 791; *C.-B.* **1901** I, 276); C. M. Johnson (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 862; **30**, (1908) 773; *C.-B.* **1906** IIa, 819; **1908** II, 199); H. v. Jüptner (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **31**, 493; **34**, 67, 83;

J. B. **1883**, 1553; **1888**, 2541); F. JULIAN (*J. Am. Chem. Soc.* **15**, 113; *C.-B.* **1893** II, 393); S. C. JUSTUM (*Chem. N.* **41**, 17; *J. B.* **1880**, 1170); S. KALMAN (*Oesterr. Chem. Ztg.* **1**, (1898) 448; *C.-B.* **1899** I, 230); S. KERN (*Chem. N.* **35**, 77; *J. B.* **1877**, 1056); L. KLEIN (*Z. anal. Chem.* **18**, 76; *J. B.* **1879**, 1041); A. KLEINE (*Chem. Ztg.* **26**, 704; *C.-B.* **1902** II, 714); KOBELL (*J. prakt. Chem.* **71**, 149; *Dingl.* **145**, 155; *J. B.* **1857**, 573); H. KOCH (*Chem. Ztg.* **18**, 485; *C.-B.* **1894** I, 876); L. L. DE KONINCK (*Rev. Min.* **1888**, 332; *C.-B.* **1888**, 765; *J. B.* **1888**, 2541; *Z. angew. Chem.* **1893**, 536; *C.-B.* **1893** II, 734); KUDERATSCH (*J. prakt. Chem.* **40**, (1847) 499; *J. B.* **1847/48**, 943); LANGLEY (*Chem. N.* **62**, 218 u. 227; *C.-B.* **1890** II, 976; *St. u. Eisen* **11**, 49; *C.-B.* **1891** I, 281); A. LEDEBUR (*St. u. Eisen* **11**, 294; *C.-B.* **1891** I, 848); R. LORENZ (*Z. angew. Chem.* **1893**, 313, 395, 411 u. 636; *C.-B.* **1893** II, 290, 337, 394 u. 1105); G. LUNGE (*St. u. Eisen* **13**, 665; *C.-B.* **1893** II, 496); G. LUNGE u. A. LWOFF (*St. u. Eisen* **14**, 624; *C.-B.* **1894** II, 450); G. LUNGE u. L. MARCHLEWSKY (*Z. Chem.* **1891**, 412; *Ber.* **24**, Ref. 798; *C.-B.* **1891** II, 501); J. B. MACKINTOSH (*Dingl.* **246**, 240; *J. B.* **1882**, 1189); J. MATUSCHEK (*Chem. Ztg.* **22**, 523; *C.-B.* **1898** II, 313); A. MÜLLER (*Chem. Ztg.* **28**, 795; *C.-B.* **1904** II, 917); K. NEU (*Ber.* **20**, 343; *C.-B.* **1887**, 969; *J. B.* **1887**, 2414); B. NEUMANN (*St. u. Eisen* **28**, 128; *C.-B.* **1908** I, 888); M. ORTHEY (*Chem. Ztg.* **32**, 31; *C.-B.* **1908** I, 555); G. S. PARKER (*Chem. N.* **28**, 282; *J. B.* **1873**, 928); J. PARRY (*Chem. N.* **25**, 301; *Dingl.* **205**, 227; *J. B.* **1872**, 922; *Am. Chemist* **4**, 257; *J. B.* **1874**, 985); PARRY u. MORGAN (*Chem. N.* **67**, 149, 161, 175 u. 247; *C.-B.* **1893** I, 1046; **1893** II, 155); PEIPERS (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **34**, 477; *C.-B.* **1895** II, 803); PETERSSON u. SMITT (*Ber.* **23**, 1401; *C.-B.* **1890** II, 119); CH. H. PIESSE (*Chem. N.* **28**, 198; *J. B.* **1873**, 927); C. REINHARDT (*St. u. Eisen* **12**, (1892) 648 u. 1040; *C.-B.* **1892** II, 549; **1893** I, 131); M. A. v. REISS (*St. u. Eisen* **8**, 257; *C.-B.* **1888**, 765); C. H. RIDSDALE (*Chem. N.* **57**, 77; *Dingl.* **268**, 575; *J. B.* **1888**, 2609); W. ROSENHAIN (*Phil. Mag.* [6] **4**, 451; *C.-B.* **1902** II, 1170); RÓZYCKI (*Monit. scient.* [4] **12** II, 636; *C.-B.* **1898** II, 828); RÜRUP (*Chem. Ztg.* **14**, (1890) 1730; *C.-B.* **1891** I, 240; *St. u. Eisen* **11**, 581; *C.-B.* **1891** II, 278); RYDER (*Z. anal. Chem.* **16**, 505; *J. B.* **1877**, 1056); G. WM. SARGENT (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 277; *C.-B.* **1900** II, 144); SÄRNSTRÖM (*Jernk. Ann.* **1884**, 385; *C.-B.* **1885**, 234; SCHMITZ (*Chem. Ztg.* **25**, 684; *C.-B.* **1901** II, 707); H. SCHUHMACHER (*Chem. Ztg.* **29**, 35; *C.-B.* **1905** I, 559); F. SHARPLESS (*J. anal. Chem.* **2**, 54; *C.-B.* **1888**, 644); SHINNER (*Chem. N.* **64**, 43; *C.-B.* **1891** II, 501); J. V. R. STEHMANN (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 237; *C.-B.* **1903** I, 944); R. S. SUMMERS (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, (1896) 1087; *C.-B.* **1897** I, 304); A. TAMM (*Jernk. Ann.* **1882**, 123; *C.-B.* **1882**, 766); W. THÖRNER (*Chem. Ztg.* **15**, 149; *C.-B.* **1891** I, 469); A. TROPENAS u. A. E. WELLS (*Engl. P.* 2785 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 636; *C.-B.* **1892** II, 766); TH. TURNER (*Chem. N.* **52**, 15; *J. B.* **1885**, 1921); H. UELSMANN (*Dingl.* **220**, 534; *J. B.* **1876**, 999); E. ULLGREN (*Ann.* **124**, 59; *C.-B.* **1862**, 950; *J. B.* **1862**, 557); H. VERWER u. F. GROLL (*Ber.* **32**, 806; *C.-B.* **1899** I, 1049); O. VOGEL (*St. u. Eisen* **11**, 672; *C.-B.* **1891** II, 500); E. VOLMER (*St. u. Eisen* **15**, 199; *C.-B.* **1895** I, 759); WATTS (*Chem. N.* **45**, 279; *J. B.* **1882**, 1289); H. WDOWISZEWSKI (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 742; *C.-B.* **1899** I, 230); G. WEISSMANN (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 858); W. WEYL (*Pogg.* **114**, (1861) 507; *Dingl.* **158**, (1860) 120; *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 307; *J. B.* **1861**, 818); M. WIDEMANN (*Z. Apparatenk.* **3**, 296; *C.-B.* **1908** II, 724); F. WÖHLER (*Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 401; *C.-B.* **1870**, 529; *J. B.* **1869**, 877); G. ZABUDSKY (*Ber.* **16**, 2318; *J. B.* **1883**, 1554; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 428; *J. B.* **1884**, 1585).

Kolorimetrische Bestimmungsmethoden. — Vgl. besonders W. EGGERTZ (*Dingl.* **170**, (1863) 350; **194**, (1869) 116); E. R. TAYLOR (*Chem. N.* **29**, 148; *J. B.* **1874**, 985); J. W. WESTMORELAND (*Chem. N.* **41**, 152; *J. B.* **1880**, 1170).

Kritische Untersuchungen. — Vgl. besonders A. LEDEBUR (*Chem. Ztg.* **17**, 259; *C.-B.* **1893** II, 984); GÖTTIG (*Abhandl. Ver. Gewerbfl.* **8**, 321; *Chem. Ztg.* **17**, *Rep.* 294; *C.-B.* **1893** II, 1104).

VII. *Im Ferrochrom.* — A. CAFFIN u. F. DHUIQUE-MAYER (*Monit. scient.* [4] **22** I, 88; *C.-B.* **1908** I, 986).

VIII. *Im Nickel.* — W. E. GARD (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 514).

IX. *Bei Ggw. von Osmium.* — G. v. KNORRE (*Z. angew. Chem.* **15**, 393; *C.-B.* **1902** I, 1338).

c) *Wertbestimmung des Graphits und von Kohlen.* — Vgl. besonders E. J. SHAPMAN (*Phil. Mag.* [4] **15**, 433; *J. B.* **1858**, 587); A. SCHEURER-KESTNER u. C. MEUNIER (*Bull. soc. Mulhouse* **38**, 195 u. 311; **39**, 385; *Dingl.* **196**, 22; *Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, 66; *J. B.* **1870**, 1219; *Compt. rend.* **73**, 1061; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 21; *C.-B.* **1871**, 754); A. JULIEN (*Chem. N.* **25**, 16; *J. B.* **1872**, 902); C. BISCHOF (*Dingl.* **204**, 139; *J. B.* **1872**, 989); T. L. PATTERSON (*Chem. N.* **27**, 111; *J. B.* **1873**, 926); A. S. WILSON (*Chem. N.* **27**, 225; *J. B.* **1873**, 926); J. M. MILNE (*Chem. N.* **28**, 13; *J. B.* **1873**, 926); J. WALZ (*Z. anal. Chem.* **12**, 227; *J. B.* **1873**, 926); C. STEWART (*Chem. N.* **29**, 199; *J. B.* **1874**, 977); MEYER (*Am. Chemist* **6**,

136; *J. B.* **1875**, 1143); G. C. Wittstein (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 289; *J. B.* **1875**, 941); S. Kern (*Chem. N.* **34**, 233; *J. B.* **1876**, 988); Tschirikoff (*Ber.* **13**, 2399; *J. B.* **1880**, 1201); H. Bunte (*J. Gasbel.* **34**, 21, 41 u. 108; *C.-B.* **1891** I, 474 u. 1007; *Dingl.* **283**, 256; **285**, 183; *C.-B.* **1892** I, 606; **1892** II, 606); Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **112**, 233; *C.-B.* **1891** I, 517); W. Hempel (*Z. angew. Chem.* **1892**, 389; *Ber.* **25**, Ref. 917; *C.-B.* **1892** II, 681; *Z. angew. Chem.* **17**, 296; *C.-B.* **1904** II, 1173); Ferd. Fischer (*Z. angew. Chem.* **1893**, 397; **1894**, 19; *C.-B.* **1893** II, 1012; **1894** I, 435); A. Grittner (*Z. angew. Chem.* **1895**, 309; *C.-B.* **1895** II, 259; *Chem. Ztg.* **28**, (1904) 794 u. 1153; *C.-B.* **1904** II, 915; **1905** I, 290); W. F. Kreating Stock (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 304; *C.-B.* **1897** II, 152); W. A. Noyes, W. F. Hillebrand u. C. B. Dudley (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 1116; *C.-B.* **1900** I, 371); R. K. Meade u. J. C. Attix (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1899) 1137; *C.-B.* **1900** I, 372); J. G. A. Rhodin (*J. Soc. Chem. Ind.* **19**, 12; *C.-B.* **1900** I, 631); S. W. Parr (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 646; **24**, (1902) 167; *C.-B.* **1900** II, 1050; **1902** I, 948); G. A. Le Roy (*Ann. chim. anal. appl.* **5**, 404; *C.-B.* **1900** II, 1298); G. Lunge (*Z. angew. Chem.* **14**, 793; *C.-B.* **1901** II, 658); R. L. Leffler (*Chem. N.* **85**, 121; *C.-B.* **1902** I, 950); E. Goutal (*Ann. chim. anal. appl.* **8**, (1902) 1; **9**, (1903) 242; *C.-B.* **1902** I, 1076; **1904** II, 726; *J. Gasbel.* **48**, (1905) 1006; *C.-B.* **1906** Ia, 82); G. v. Knorre (*Z. angew. Chem.* **15**, 393; *C.-B.* **1902** I, 1338); F. von Konek (*Chem. Ztg.* **26**, 1082; *C.-B.* **1902** II, 1430); G. Wm. Sargent (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 1076; *C.-B.* **1903** I, 199); G. Auchy (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 1206; **25**, (1903) 999; *C.-B.* **1903** I, 359; **1903** II, 1258); F. P. Treadwell u. A. A. Koch (*Z. angew. Chem.* **16**, 173; *C.-B.* **1903** I, 852); Ed. Donath u. H. Ditz (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **51**, 310; *C.-B.* **1903** II, 147); L. Dufty (*Chem. N.* **87**, 289; *C.-B.* **1903** II, 313); C. Öfferhaus (*Z. angew. Chem.* **16**, 911; *C.-B.* **1903** II, 1086); Bender (*Z. angew. Chem.* **16**, (1903) 1227; *C.-B.* **1904** I, 483; *Z. angew. Chem.* **19**, 183; *C.-B.* **1906** Ia, 785); P. Nyssens (*Bull. Assoc. belge* **17**, 317; *C.-B.* **1904** I, 539); Ed. Donath u. F. Bräunlich (*Chem. Ztg.* **28**, 180; *C.-B.* **1904** I, 1032); N. Schoorl (*Pharm. Weekbl.* **41**, 329; *C.-B.* **1904** I, 1502); J. Alix u. J. Bay (*Compt. rend.* **139**, 215; *C.-B.* **1904** II, 670); H. Pellet (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **21**, (1904) 1203; **24**, (1906) 285; *C.-B.* **1904** II, 792; **1906** IIb, 1734); O. Pfeiffer (*J. Gasbel.* **48**, 713; *C.-B.* **1905** II, 922); M. Dennstedt u. F. Hassler (*J. Gasbel.* **49**, 45; *C.-B.* **1905** Ia, 868); A. Bement (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 632; *C.-B.* **1906** IIa, 278); H. Pellet u. A. Arnaud (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **23**, 1213; *C.-B.* **1906** IIa, 557); E. E. Sommermeier (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1002 u. 1630; *C.-B.* **1906** IIa, 980; **1907** Ia, 190); E. J. Constam u. R. Bougeot (*Z. angew. Chem.* **19**, 1796; *C.-B.* **1906** IIb, 1870); S. S. Sadler (*J. Franklin Inst.* **162**, 213; *C.-B.* **1906** IIb, 1580); H. Langbein (*J. Gasbel.* **50**, 54; *C.-B.* **1907** Ia, 756); F. Graefe (*J. Gasbel.* **50**, 55; *C.-B.* **1907** Ia, 756); A. J. Cox (*Philipp. J. Sc.* **2**, 41; *C.-B.* **1907** Ib, 1598); G. Jakob (*Z. Apparatenk.* **2**, 281, 313, 337, 369, 499, 533, 565 u. 597; *C.-B.* **1908** I, 1325).

d) *Reinheit des Graphits.* — Der Graphit enthält sehr wechselnde, in reineren Sorten geringere Mengen von Asche. — Zus. natürlicher Graphite s. besonders: R. Hermann (*N. Jahrb. Miner.* **1859**, 815; *J. B.* **1859**, 765); Casselmann (*Ann.* **115**, 346; *J. B.* **1860**, 742); Prinsep (*Edinb. Phil. J.* [II] **13**, (1861) 346); Schöffel (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **16**, 270; *J. B.* **1866**, 912); Ch. Mène (*Compt. rend.* **64**, 1091; *Dingl.* **185**, 373; *J. B.* **1867**, 971); Knublauch (*Dingl.* **192**, 493; *Chem. N.* **20**, 59; *J. B.* **1869**, 1033); N. Fedorow (*Z. Chem.* [2] **5**, 17; *J. B.* **1869**, 1033); T. Nordström (*Z. d. Geol. Ges.* **23**, 739; *J. B.* **1871**, 1130); J. Woldrich (*Verh. geol. Reichsanst.* **1871**, 38; *J. B.* **1871**, 1130); J. Stingl (*Dingl.* **199**, 115; *Verh. geol. Reichsanst.* **1871**, 48; *J. B.* **1871**, 1130); C. Rammelsberg (*Ber.* **6**, 187; *J. B.* **1873**, 1137); C. Bischof (*Monit. scient.* [3] **3**, 311; *J. B.* **1873**, 1138); K. John (*Verh. geol. Reichsanst.* **1874**, 245; *J. B.* **1874**, 1228); C. v. Hauer u. C. John (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **25**, 159 u. 161; *J. B.* **1875**, 1193); S. Kern (*Chem. N.* **32**, 229; *J. B.* **1875**, 1193); A. Belohoubek (*Listy Chemiké* **5**, Oktob.; *C.-B.* **1880**, 793; *J. B.* **1880**, 1401); W. L. Dudley u. F. W. Clarke (*Am. Chem. J.* **2**, 331; *J. B.* **1880**, 1402); Wickersheimer (*Ann. Min.* [8] **2**, 38; *J. B.* **1882**, 1520); Boussingault (*Compt. rend.* **96**, 1456; *J. B.* **1883**, 1828); E. Přiwoznik, L. Schneider u. F. Lipp (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **34**, 1; *J. B.* **1885**, 2036); E. Přiwoznik, L. Schneider, F. Lipp u. H. Peterson (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **35**; *J. B.* **1886**, 2025); H. B. v. Foullon (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **36**, 341; *J. B.* **1886**, 2221); R. W. Emerson Mc Ivor (*Chem. N.* **55**, 125; *J. B.* **1887**, 443); W. Hepworth-Collins (*Chem. N.* **57**, 36; *J. B.* **1888**, 2679; *N. Jahrb. Miner.* **1890** II, 375; *C.-B.* **1891** II, 877); Fr. Stolba (*Listy Chemiké* **13**, 118; *C.-B.* **1889** I, 301); C. v. John u. H. B. v. Foullon (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **38**, (1888) 617; *C.-B.* **1889** I, 699); W. Luzi; F. Sestini (*Gazz. chim. ital.* **25** I, 121 u. 216; *C.-B.* **1895** I, 929 u. 1079); C. v. John (*Verh. geol. Reichsanst.* **42**, (1892) 411; *Z. Kryst.* **24**, 647; *C.-B.* **1895** II, 983); H. Moissan; A. K. Coómára Swámy (*Z. Kryst.* **36**, 87; *C.-B.* **1902** I, 1251); F. Kovář (*Z. Kryst.* **39**, 399; *C.-B.* **1904** II, 611); F. Kretschmer (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **52**, (1902) 353; *Z. Kryst.* **40**, 512; *C.-B.* **1905** I, 1510; *N. Jahrb. Miner.* **1905** II, 234; *C.-B.* **1906** Ia, 76).

Bei gewöhnlicher Temp. erweist sich künstlicher Graphit als um so reiner, je höher die Temp. der Schmelze war. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1245; *C.-B.* **1895** I, 418; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *C.-B.* **1896** II, 467). — Nach MORVEAU, H. DAVY und GAY-LUSSAC u. THÉNARD enthält der Graphit ein wenig H, nach ALLEN u. PEPYS und SAUSSURE dagegen nicht. CLOËZ u. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **7**, 450; *J. B.* **1866**, 22) fanden in fünf Sorten 0.50% bis 1.34% H, der durch Glühen allein nicht vollständig zu vertreiben war. Natürliche Graphite, wie der von Borowdale, sind mit Gasen durchtränkt, welche außerordentlich hartnäckig zurückgehalten werden. Die kleine Menge von H, welche der Graphit stets enthält, vermindert sich mit der erhöhten Reinheit. Ein Graphit, welcher mit keinem Reagens behandelt worden ist, ist frei von Wasserstoff. H. MOISSAN. — Der durch Auflösen von C in geschmolzenem Pt dargestellte Graphit war frei von H und hinterließ 1.10% bis 1.02% Asche, welche Pt enthielt. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 608; *C.-B.* **1893** I, 852). — Aus der Eisenschmelze bei 1150° dargestellter Graphit enthält nach mehrfacher Behandlung mit rauchender HNO_3 und HFl, dann H_2SO_4 nur 80% bis 85% C; wahrscheinlich bildet sich durch die Einw. der Säuren ein N, H und O enthaltendes Prod., welches bei 400° beständig ist. Graphit aus stark erhitzter Schmelze enthält 99.15% C und der durch Einw. von Si auf die Schmelze entstehende 98.82% Kohlenstoff. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1245; *Ber.* **28**, (1895) Ref. 47; *C.-B.* **1895** I, 418; *Ber.* **29**, Ref. 1099; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *C.-B.* **1896** II, 467). — Gewöhnlicher Handelsgraphit enthält über 90% C, und der Aschengehalt vermindert sich entsprechend der Dauer der Erhitzung bei der Bereitung. F. A. J. FITZGERALD. — Der aus Si enthaltendem Roheisen abgeschiedene Graphit enthält kein Silicium. A. E. JORDAN u. TH. TURNER (*J. Chem. Soc.* **49**, 215; *J. B.* **1886**, 2027).

VERBINDUNGEN DES KOHLENSTOFFS.

METALLKARBIDE.

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Einleiten von C_2H_2 in Lsgg. von Schwermetallsalzen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **54**, 1044; *J. B.* **1862**, 441). C_2H_2 scheidet aus einer Lsg. von CuCl in NH_3 die Verb. Cu_2C_2, aus einer neutralen oder ammoniakal. Lsg. von $AgNO_3$ die Verb. Ag_2C_2 und aus einer Lsg. von HgJ_2 in KJ und KOH die Verb. HgC_2 aus. (Näheres s. ds. Handb. V, **1** und **2**.) — Einw. von C_2H_2 auf Lsgg. von Metallsalzen: P. KÖTHNER (*Dissert., Halle* **1896**); H. ERDMANN u. P. KÖTHNER (*Z. anorg. Chem.* **18**, 53; *C.-B.* **1898** II, 1006). — 2. Beim Überleiten von C_2H_2 über erwärmte Metalle. So werden die Karbide von K und Na gewonnen. Intermediär treten die Verbb. KHC_2 und $NaHC_2$ auf. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, 384; *J. B.* **1866**, 514); DE FORCRAND (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, 996; *Compt. rend.* **120**, 1215; *C.-B.* **1895** II, 81); H. MOISSAN (*Compt. rend.* **126**, 302; *C.-B.* **1898** I, 494; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 865; *C.-B.* **1899** I, 13; *Ann. Chim. Phys.* [7] **16**, 145; *C.-B.* **1899** I, 556; *Der elektrische Ofen*, 2. Aufl., **1900**). Beim Erhitzen von Magnesiumpulver in C_2H_2 wird ein mit Kohle vermischtes Magnesiumkarbid erhalten. H. MOISSAN. — 3. Durch Erhitzen von Metallen oder Metalloiden in Kohlenwasserstoffen überhaupt. Durch Erhitzen von Si in C_2H_2 oder mit Benzin geschwängertem H wird die Verb. SiC_2 gewonnen. A. COLSON (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, 56; *Compt. rend.* **94**, 1316 u. 1526; *J. B.* **1882**, 257). Aus den Oxyden durch Reduktion mit oder ohne Anwendung von C gewonnenes Metall bzw. Metalloid wird in dem bei der Darst. entstandenen geschmolzenen überhitzten Zustande in ein zweckmäßig erhitztes Kohlenwasserstoffbad, z. B. ein erhitztes Gemenge von Goudron mit Massut (Rückstände der Petroleumdestillation), einlaufen gelassen. Hierbei wird infolge der hohen Temp. der einfließenden Schmelze der Kohlenwasserstoff in C und H zerlegt, von denen der erstere sich mit dem Metall bzw. Metalloid zu Karbid verbindet, während sich letzteres zugleich mit überschüssigem Kohlenwasserstoff sättigt und dadurch gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig wird. [Bescheibung des App. a. a. O.] J. D'ORLOWSKY u. DOUSCHAN DE VULITCH (*D. R.-P.* 129226 (1900); *C.-B.* **1902** I, 837). — 4. Durch Erhitzen von Metallen mit Kohle. Durch Erhitzen von C mit einer Legierung von Zn und Ca wird eine schwarze, pulvrige, C im Überschusse enthaltende M. erhalten, welche mit k. W. Gase, auch C_2H_2, entwickelt. WÖHLER (*Ann.* **124**, 220; *Z. Chem.* **1862**, 723; *C.-B.* **1862**, 976; *J. B.* **1862**, 441). Bei der hohen Temp. des elektrischen Ofens lösen einige Metalle (wie Au, Bi und Sn) keinen C auf. Fl. Cu nimmt nur eine sehr geringe Menge C

auf; Ag löst bei Siedehitze eine kleine Menge C auf, welche beim Erkalten als Graphit wieder auskristallisiert; ebenso verhalten sich die Platinmetalle. Bei langsamem Abkühlen eines bei 3500° mit C gesättigten Roheisens entsteht keine bestimmte Verb., wohl aber ist es möglich, bei plötzlichem Abkühlen kristallinisches Karbid darzustellen. Al und Cr liefern leicht Karbide. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **122**, 1462; *C.-B.* **1896** II, 343; *Chem. N.* **74**, 15; *C.-B.* **1896** II, 528; *Ann. Chim. Phys.* [7] **9**, 302; *C.-B.* **1896** II, 1082; *Der elektrische Ofen*, 2. Aufl., **1900**). S. a. W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **17**, 296 u. 321; *C.-B.* **1904** I, 1173). Durch Verkokung eines Gemisches von fein verteiltem Fe mit Teer entsteht ein Karbid von der Zus. FeC_2. H. Y. CASTNER (*D. R.-P.* 40415 (1886); *J. B.* **1887**, 2497). — 5. Durch Reduktion von Metalloxyden oder Karbonaten mit Kohle bei hohen Tempp. Voraussichtlich gehen alle Oxyde der Elemente bei genügend hoher Temp. durch C in Karbide über. O. MÜHLHÄUSFR (*Z. anorg. Chem.* **5**, 92; *C.-B.* **1893** II, 747). Kohle und CaO vertragen die Temp. eines Leuchtgassauerstoffgemenges nicht lange; CaO wird reduziert und riecht dann beim Erkalten; beim Eintauchen in W. brennt es oft. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, 385; *J. B.* **1859**, 256). Die direkte Darst. von krist. Karbiden ist in gewöhnlichen Laboratoriumsöfen nicht möglich. Man muß sich des elektrischen Ofens, der Tempp. von 3500° und darüber zu erzeugen gestattet, bedienen. H. MOISSAN; O. MÜHLHÄUSER (*Dingl.* **289**, 164; *C.-B.* **1893** II, 697). Elektrischer Ofen zur Darst. von Carbiden: J. W. KENEVEL, CH. A. SPOFFORD u. J. H. MEAD (*D. R.-P.* 101608 (1897); *C.-B.* **1899** I, 1117). Verf. zur Herst. eines für die Karbiderzeugung geeigneten Ausgangsmaterials: J. LANDIN (*D. R.-P.* 104568 (1897); *C.-B.* **1899** II, 800). — Durch Erhitzen eines Gemenges von Kohle mit LiO oder Li_2CO_3, CaO, BaO, SrO, CeO_2, La_2O_3, Y_2O_3, ThO_2, Kaolin, Mn_3O_4, UrO_2, MoO_2, ZrO_2, V_2O_5 werden die entsprechenden Karbide im elektrischen Ofen leicht erhalten. H. MOISSAN. Auch gemischte Karbide lassen sich so darstellen. H. MOISSAN. P. WILLIAMS (*Compt. rend.* **127**, 410 u. 483; *C.-B.* **1898** II, 855 u. 961). Die Karbide der seltenen Erdmetalle werden gut dadurch erhalten, daß man die Reduktion der Oxyde in Kohletiegeln, die von einem eisernen, mit der Kathode verbundenen Mantel umgeben sind, mit 45 bis 100 Amp. und ungefähr 60 Volt durchführt. O. PETTERSSON (*Ber.* **28**, 2419; *C.-B.* **1895** II, 960). — Der gepulverten Mischung von Oxyden der Erdalkalimetalle und C wird Sn oder Pb für sich oder in Mischung oder Legierung in fein verteilter Form hinzugefügt und innig vermengt, worauf das Gemisch der Einw. des elektrischen Lichtbogens ausgesetzt wird. Dieser Metallzusatz bewirkt durch die größere Leitungsfähigkeit gleichmäßigere Verteilung der Hitze und durch B. einer leicht schmelzenden Verb. bzw. Legierung Beförderung der Karbidbildung. In gleicher Weise wirken die Oxyde der genannten Metalle, da sie von dem zuerst gebildeten Karbide nach: $CaC_2 + 3MeO = CaO + 2CO + 3Me$ zers. werden. F. SEBALD (*D. R.-P.* 103367 (1897); *C.-B.* **1899** II, 496). B. von Erdalkalikarbiden bei Ggw. von Kieselsäure: G. STEIN (*Z. anorg. Chem.* **55**, 159; *C.-B.* **1907** IIb, 1217). — Das MeO-C-Gemisch wird dem Lichtbogen getrennt, bzw. in Schichten gesondert zugeführt, wobei fortlaufende Gleichmäßigkeit durch einen Ringpol bewirkt wirkt. CL. WEHNER u. M. KANDLER (*D. R.-P.* 103058 (1898); *C.-B.* **1899** II, 552). Die Carbidbildung geht bei niedrigeren Tempp. und mit geringerem Kraftaufwand als gewöhnlich vor sich, wenn sie unter Gasdruck und besonders bei Abwesenheit von Luft erfolgt. Man führt z. B. ein Gemisch von Karbonat ($CaCO_3$) und Kohle in ein luftdicht verschließbares Gefäß ein, in welchem sich zwei Elektroden befinden. Sobald das ganze Reaktionsgefäß luftdicht verschlossen ist, empfiehlt es sich, um an Kohle zu sparen und die B. von Cyaniden zu verhindern, vor Anstellung des Stroms den Apparat zwecks Entfernung der Luft zu evakuieren. Z. B. genügt zur Umsetzung von 1 cbm des Kalkkohlegemisches die Einw. von 500 Amp. bei 50 Volt sechs Stunden hindurch. Die Wärmeentwicklung ist nicht höher als 1600°. CHRISTIAN DIESLER (*D. R.-P.* 125209 (1898); *C.-B.* **1901** II. 902). Um reine geschmolzene Karbide darzustellen, bedient man sich der abwechselnden Lichtbogen- und Widerstandserhitzung, wodurch neben bedeutend besserer Ausnutzung des Stromes auch geringerer Elektrodenverbrauch und mäßige Rauchbildung erzielt werden. E. LANHOFFER u. COMP. CONTIN. D'ÉLECTRICITÉ APPL. (*D. R.-P.* 186879 (1905); *C.-B.* **1907** IIb, 1279). — Vgl. a. noch E. G. ACHESON (*D. R.-P.* 76629 (1892); *C.-B.* **1894** II, 935; *D. R.-P.* 85197 (1894); *C.-B.* **1896** I, 678); L. M. BULLIER (*D. R.-P.* 77168 (1894)); O. MÜHLHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* **5**, 105; *C.-B.* **1893** II, 933); L. M. BULLIER u. LA SOC. DES CARBURES MÉT. (*D. R.-P.* 118177 (1899); *C.-B.* **1901** I, 604). — Der Karbidprozeß ist umkehrbar; über 1600° entstehen aus CaO und Kohle CaC_2 und CO, bei etwas tieferer Temp. aus CO und CaC_2 Kohle und Kalk. A. FRANK (*Z. angew. Chem.* **18**, 1733; *C.-B.* **1905** II, 1843). — 6. Bei der Reduktion von Metalloxyden mit Kohle und Soda. — So wird Titan-, Niob- und Tantalsäure verarbeitet. A. JOLY (*Compt. rend.* **82**, 1195; *Bull. soc. chim.* [2] **25**, 506; *J. B.* **1876**, 279). — 7. Durch Erhitzen von Sulfaten oder Sulfiden der Erdalkalimetalle mit Kohle

im elektrischen Lichtbogen. E. JACOBSEN (*D. R.-P.* 89959 (1895); *C.-B.* **1897** I, 528). Die Abtrennung des S wird durch Zugabe eines Metalls (Fe, Mn) oder eines Oxyds (Fe_2O_3) erleichtert. CL. M. J. LIMB (*D. R.-P.* 117920 (1899); *C.-B.* **1900** I, 427). Wird das Gemisch eines Metallsulfids und eines Metalloxyds mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, so erhält man einerseits ein Metall, andererseits das Karbid desjenigen der beiden Metalle, welches die größere Affinität zu C hat. H. ASCHERMANN (*D. R.-P.* 99342 (1898); *C.-B.* **1899** I, 315). — 8. Durch Reduktion von Oxyden mit CO oder beim Erhitzen von Metallen in CO und CO_2. Näheres s. bei diesen und ds. Handb. IV, **2**. — 9. Die Alkali- und Erdalkalihydride setzen sich mit C_2H_2 bei 100° unter gleichzeitiger Entw. von H nach: $2C_2H_2 + 2KH = K_2C_2,C_2H_2 + 2H_2$ zu Acetylenverbb. der betr. Metallkarbide um, die beim Erhitzen in der Luftleere C_2H_2 abspalten. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **136**, 1522; *C.-B.* **1903** II, 338; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 556; *C.-B.* **1904** II, 16). — 10. Schmelzendes CaC_2 wirkt auf Oxyde energisch ein und bildet, wenn das Metall oder das Metalloid des Oxyds sich karburieren kann, unter doppelter Umsetzung nach: $RO + CaC_2 = RC_2 + CaO$ die entsprechenden Karbide. So wurden die Karbide von Al, Mn, Mo, W, Ti und Si gewonnen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **125**, (1897) 839; *C.-B.* **1898** I, 178; *Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 870; *C.-B.* **1899** I, 13; *Der elektr. Ofen*, 2. Aufl., **1900**). Erhitzt man mit Karbidpulver bedecktes Fe unter Zuleiten von CO in einer geschlossenen Muffel, so wird der ausgeschiedene C leicht aufgenommen und das Fe gestählt. Ag wird unter den gleichen Bedingungen zum Ton des sog. „oxydierten Silbers" geschwärzt. A. FRANK (*Z. angew. Chem.* 18, 1733; *C.-B.* **1905** II, 1843). — 11. Die bei Rotglut beständigen Cyanide von Ba, Ca, Sr, Mg, K und Na reagieren mit Mg ohne Explosion und keiner oder schwacher Verpuffung unter B. von Mg_3N_2 und Metallkarbid. Cyan, Cyanwasserstoff, Nitrile und $Mg(CN)_2$ wirken auf Mg unter B. von MgC_2 ein. W. EIDMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, 1; *C.-B.* **1899** I, 524). — 12. Durch Glühen von wasserfreiem $K_4Fe(CN)_6$ bei Luftabschluß wird ein Karbid erhalten. H. Y. CASTNER (*D. R.-P.* 40415 (1886); *J. B.* **1887**, 2497). — Genaueres über die B. und Darst. der einzelnen Karbide s. bei den betr. Metallen. Vgl. besonders ds. Handb. II, **2**, 319. — Herst. von Preßlingen oder Würfeln aus Karbid: ELEKTRIZITÄTS-A.-G. VORM. SCHUCKERT & Co. (*D. R.-P.* 113865 (1900); *C.-B.* **1900** II, 1043). Herst. eines den Glühkern des elektrischen Ofens vor dem Einflusse der Beschickung schützenden Karbidüberzugs: E. G. ACHESON (*D. R.-P.* 159282 (1902); *C.-B.* **1905** I, 1061).

b) *Eigenschaften.* — Die auf nassem Wege oder bei nicht sehr hohen Tempp. erhaltenen Karbide sind amorph und undurchsichtig; die bei der Temp. des elektrischen Ofens dargestellten sind kristallinisch und teils farblos und durchsichtig, wie die der Alkali- und Erdalkalimetalle, teils gefärbt, metallglänzend und undurchsichtig, wie die der Schwermetalle. H. MOISSAN. — Die Karbide der seltenen Erdmetalle sind kristallinisch, spröde, auf frischer Bruchfläche goldgelb oder messinggelb gefärbt. Die Bruchfläche wird durch Oxydation sehr schnell grau. O. PETTERSSON. — Kristallographisches: L. J. SPENCER (*Z. Kryst.* **41**, (1905) 417; *C.-B.* **1906** I, 268). — Die Karbide von Mo, W, Cr und Si zeichnen sich durch besonders große Härte aus. H. MOISSAN. Die auf nassem Wege erhaltenen explodieren schon bei gelinder Erhitzung. J. A. MATTHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 647; *C.-B.* **1899** II, 553). Die im elektrischen Ofen dargestellten schmelzen erst bei sehr hohen Tempp. H. MOISSAN. — Thermochemische Unterss.: BERTHELOT u. DELÉPINE (*Compt. rend.* **129**, 361; *C.-B.* **1899** II, 583; *Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, 5; *C.-B.* **1900** I, 280). — Elektrische Leitfähigkeit: C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **31**, 985, 1014. 1037 u. 1049; *C.-B.* **1907** II, 1714). — Löslichkeit von C in Karbiden: H. MOREL KAHN (*Compt. rend.* **143**, 49; *C.-B.* **1906** II, 588; *Compt. rend.* **144**, 107; *C.-B.* **1907** I, 931).

Die auf trockenem Wege dargestellten Karbide werden durch kräftige Oxydation zersetzt. J. A. MATTHEWS. — Durch Einw. von N bei Dunkel-

rotglut bis Weißglut entstehen Cyanamidsalze nach: $R_2C_2 + N_2 = R_2N_2C + C$. A. Frank u. N. Caro (*D. R.-P.* 108971 (1898); *C.-B.* **1900** I, 1120). A. Frank (*Z. angew. Chem.* **19**, 835; *C.-B.* **1906** II, 369). Näheres s. bei Cyaniden. — Die auf nassem Wege erhaltenen werden durch W. nicht angegriffen, durch verd. HCl unter Entw. von C_2H_2 zersetzt. Berthelot. J. A. Matthews. Die im elektrischen Ofen gewonnenen werden durch k. W. unter Entw. von Kohlenwasserstoffen leicht zers., einige wenige werden gar nicht angegriffen. Reines C_2H_2 liefern die Karbide von Li, Ca, Ba, Strontium, H. Moissan, und von Magnesium. W. Eidman. Die Zers. verläuft quantitativ und das Gas ist ganz rein. H. Moissan. Reines CH_4 entwickeln die Karbide von Al und Be. Gemische, welche viel C_2H_2 und etwas CH_4 enthalten, liefern die Karbide von Y und Thorium. Mn_3C entwickelt ein aus gleichen Vol. CH_4 und H bestehendes Gemenge. U_2C_3 liefert neben H und C_2H_4 eine große Menge CH_4. Durch k. W. werden nicht nur gasförmige Kohlenwasserstoffe entwickelt, sondern es entstehen auch in reichlichem Maße fl. und feste. Zwei Drittel des C der Verb. finden sich in letzterer Form vor. Auch die Karbide von Ce und La liefern bei der Zers. neben C_2H_2 und CH_4 feste Kohlenwasserstoffe. H. Moissan. Sämtliche Karbide der seltenen Erdmetalle werden von W. unter heftiger Entw. von H und karburiertem H und unter Abscheidung von Oxydhydrat und graphitischem C angegriffen. Pettersson. Von W. werden bei gewöhnlicher Temp. nicht zersetzt Mo_2C, W_2C, Cr_4C, Cr_3C_2, SiC, TiC, ZrC und VdC. H. Moissan. Fe_3C wird von W. selbst bei 100^0 nur wenig angegriffen; bei hoher Temp. tritt Oxydation des Fe und des C ein. F. Mylius, F. Foerster u. G. Schoene (*Z. anorg. Chem.* **13**, 38; *C.-B.* **1896** II, 862). Die Karbide vom Typus des CaC_2 können durch W. nur dann unter B. von C_2H_2 zersetzt werden, wenn die Differenz der Bildungswärme des Karbids und des Oxyds größer ist als 196.1 Kal., d. h. als die Summe der Bildungswärme von 2 Mol. H_2O und der Zersetzungswärme von 1 Mol. C_2H_2. Beim Natriumkarbid ist das der Fall, nicht aber beim Silberkarbid. Daß dieses sich nicht durch W., wohl aber durch Säuren (unter B. von C_2H_2) zers. läßt, steht mit den Wärmetönungen im Einklange. Beim Al_4C_3 wird die ausschließliche B. von CH_4 durch das Gesetz von der Erhaltung des Molekültypus bedingt, welches unter Umständen sogar den Eintritt endothermer Rkk. ermöglicht, hier aber damit zusammenfällt, daß die B. von CH_4 mehr Wärme entwickelt als die B. von C_2H_4 oder C_2H_6 oder C_2H_2 oder C_6H_6 neben freiem Wasserstoff. Mn_3C gibt mit W. gleiche Mol. CH_4 und freien H; auch hier entwickelt die eintretende Rk. mehr Wärme als andere mögliche Rkk. Bei CeC_2 sollte man als Prod. der Zers. durch W. nur C_2H_2 und CeO erwarten. Da aber letzteres das W. unter B. von CeO_2 zers., wird H frei, welcher mit einem Teile des C_2H_2 Methan bildet. Berthelot (*Compt. rend.* **132**, 281; *C.-B.* **1901** I, 610). Verhalten der Metallkarbide gegen W. und Theorie über die Entstehung der Erdöle: H. Moissan (*Compt. rend.* **122**, 1462; *C.-B.* **1896** II, 342; *Rev. gén. Sc.* **1901**, 946; *Geol. C.-B.* **2**, 483; *C.-B.* **1902** I, 957). — Verf. zur Abscheidung von Graphit und Kohle durch Einw. von CO und CO_2 auf Karbide: A. Frank (*D. R.-P.* 112416 (1899); *C.-B.* **1900** II, 827; *Z. angew. Chem.* **18**, 1733; *C.-B.* **1905** II, 1843; *D. R.-P.* 174846 (1904); *C.-B.* **1906** II, 1092). H. Ditz (*Chem. Ztg.* **28**, 167; *C.-B.* **1904** I, 1181). Näheres s. S. 481 u. 484. — Die auf trockenem Wege dargestellten Karbide zers. sich beim Schmelzen mit Ätzalkalien. J. A. Matthews. — Genaueres über die Eigenschaften der einzelnen Karbide s. bei den betreffenden Metallen.

c) *Verwendung.* — Zur Darst. von Acetylen, H. Moissan, L. M. Bullier, von Alkalimetallen, H. Y. Castner, von Dijodoform und Cyanverbindungen. L. M. Bullier. [Näheres s. bei diesen.]

Übersicht über Darst., Eigenschaften und Verwendung: F. B. Ahrens (*Die Metallkarbide u. ihre Verwendung, Stuttgart* **1896**; *C.-B.* **1896** II, 1013). J. A. Matthews. — Der nationalökonomische Wert der Karbidindustrie für Deutschland: A. Frank (*Z. Elektrochem.* **3**, 427; *C.-B.* **1897** I, 1038). — Acetylen- und Karbidfabrikation in wirtschaftlicher Bedeutung: A. Frank (*J. Gasbel.* **41**, 682; *C.-B.* **1898** II, 1296). — Die Karbidindustrie und ihre Beziehungen zur technischen Chemie: O. Sandmann (*Z. angew. Chem.* **14**, 673; *C.-B.* **1901** II, 377).

KOHLENSTOFF UND SAUERSTOFF.

Übersicht über die in diesem Abschnitte abgehandelten Verbindungen:

Spezialübersichten, soweit nötig, im Text.

I. Allgemeines.

Kohle nimmt, mit atmosphärischer Luft in Berührung, den O nicht nur leichter auf als den N, sondern absorbiert während einer gewissen Zeit überhaupt nur O und keinen N, und ebenso aus einem Gemenge von O und H zuerst nur O. Mit O gesättigte Kohle tauscht jedoch in einer Atm. von N einen Teil des absorbierten O gegen N aus. Der absorbierte O kann aus der Kohle weder durch Erwärmen noch durch sd. W. ausgetrieben werden, sondern es entwickelt sich unter diesen Umständen CO_2. Tierkohle absorbiert O in höherem Grade als Holzkohle. R. Angus Smith (*Proc. Roy. Soc.* **12**, (1863) 424; *Ann. Suppl.* **2**, (1862/63) 262; *J. prakt. Chem.* **91**, (1864) 188; *Phil. Mag.* [4] **26**, 311; *Chem. N.* **7**, 242; *Arch. phys. nat.* [2] **18**, 282; *Bull. soc. chim.* **5**, (1863) 440; *C.-B.* **1863**, 942; *J. B.* **1863**, 89). — Bringt man frisch geglühte Holzkohle in einen mit ausgekochtem W. gefüllten Zylinder, der in eine Schale mit luftfreiem W. umgestürzt wird, so gibt sie sehr wenig Gas ab. Erhitzt man aber das W. zum Sieden, so entwickelt sich ein aus 90% CO_2 und 10% CO neben Spuren von N bestehendes Gasgemisch. Auch Holzkohle, welche längere Zeit an der Luft gelegen hat, liefert beim Erhitzen in einem geschlossenen Gefäße CO. In der Luftleere gibt frische Holzkohle nur einen Teil ihres Gehaltes an CO_2, aber kein CO ab. H. Eulenburg u. H. Vohl (*Dingl.* **198**, 435; *J. B.* **1870**, 1178). — Auf 180° bis 200° erhitztes Kohlepulver nimmt O auf und scheidet CO_2 und W. aus. Die Aufnahme von O ist größer als nach der Menge der entwickelten Gase anzunehmen ist, und hört auf, sobald in dem Kohlepulver H und O in dem Verhältnisse zueinander stehen wie im Wasser. E. Richters (*Dingl.* **195**, 315 u. 449; **196**, 317; *C.-B.* **1870**, 245 u. 543; *J. B.* **1870**, 1214). — In gewöhnlicher Holzkohle ist die Luft nur wenig verdichtet. Die ersten Anteile, welche an die Luftleere abgegeben werden, sind reicher an O als die späteren, im Ganzen bleibt aber die Zus. der gewöhnlichen Luft erhalten. Frisch geglühte Holzkohle absorbiert ihr mehrfaches Vol. Luft, aber relativ mehr O als N. Letzterer kann vollständig, ersterer selbst beim Kochen mit W. nur noch teilweise abgeschieden werden. — Frisch gepulverte Steinkohle absorbiert sehr viel O, welcher wahrscheinlich zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen verwendet wird. J. Böhm (*Bot. Z.* **1883**, Nr. 32 bis 34; *J. B.* **1883**, 1389). — Feuchter O, der von Kohle (während einer Stunde) in der Luftleere bei —15° absorbiert wird, wird weder bei 0° noch bei 12° als solcher oder in Verb. mit C abgegeben. Bei 100° läßt die Kohle lediglich CO_2 entweichen (etwa das Siebenfache des Vol. der verwendeten reinen Kohle). Dagegen bildet sich weder freier O noch auch CO oder CO_2 bei derselben Temp., wenn der O trocken von trockener Kohle absorbiert worden ist; im Gegenteil entweicht in diesem Falle das Gas erst bei 450°, und zwar hauptsächlich als CO neben wenig Kohlendioxyd. Ch. J. Baker (*J. Chem. Soc.* **51**, 249; *J. B.* **1887**, 98). — Eine aus Kokosnußschalen hergestellte Kohle absorbiert bei 0° und 760 mm Druck 18 ccm O, bei —180° aber 230 ccm. Wird mehr trockene Luft als zur Absättigung von Holzkohle genügt, bei 180° über die Holzkohle geleitet, so entsteht eine mittlere Zus. der absorbierten Gase von 56% O und 44% N; eine weitere Fraktionierung des so absorbierten Gases kann dadurch erhalten werden, daß die Temp. der Holzkohle langsam gesteigert wird. Auf diese Weise können O oder N erhalten werden. J. Dewar (*D. R.-P.* 169514 (1905); *C.-B.* **1906** I, 1636). — Obiges Gasgemisch (mit 56% O) wird bei der Temp. der fl. Luft unter 5 mm Druck nicht abgegeben; das beim Erwärmen zuerst entweichende Gas enthält 18.5%, das zuletzt fortgehende 84% Sauerstoff. J. Dewar (*Chem. N.* **94**, 173 u. 185; *C.-B.* **1906** II, 1676). — Vgl. a. Favre u. Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 357; **36**, 5; *J. B.* **1852**, 19); E. Blumtritt u. Reichardt (*J. prakt. Chem.* **98**, 418 u. 458; *C.-B.* **1866**, 689, 705, 753 u. 769; *J. B.* **1866**, 54). S. ferner ds. Handb. I, 1, 807.

Oxydierende Wirkungen des in Holzkohle kondensierten Sauerstoffes: F. Crace Calvert (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 293; *J. prakt. Chem.* **101**, 397; *Dingl.* **185**, 293; *Compt. rend.* **64**, 1246; *Bull. soc. chim.* [2] **9**, 49; *J. Pharm.* [4] **6**, 195; *Z. Chem.* [2] **3**, 439; *C.-B.* **1867**, 828; *J. B.* **1867**, 125 u. 126).

II. Sogen. Kohlensuboxyde.

a) *Verschiedenes.* — Trockenes und reines CO wird in der Induktionsröhre durch den Funken zers. Dabei findet eine allmähliche und stetig fortschreitende Kontraktion, ungefähr 5 ccm in der Stunde, statt. Es wird CO_2 gebildet und gleichzeitig setzt sich ein fester Körper als durchsichtige rotbraune Haut auf der Wand der Röhre ab. Das Prod. ist ll. in W.; die stark gefärbte Lsg. reagiert intensiv sauer. — Der trockene Körper ist ein Oxyd des C, wird aber nicht immer von gleicher Zus. erhalten. Festgestellt wurde die Existenz zweier Verbb., die die Zus. C_5O_3 und C_5O_4 besitzen. B. C. BRODIE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, 245; *Ann.* **169**, 270; *Chem. N.* **27**, 187; *Am. Chemist* **4**, 65; *Pharm. J. Trans.* [3] **3**, 884; *J. B.* **1873**, 525). — Schon TAIT u. ANDREWS (*Pogg.* **112**, 272; *J. B.* **1861**, 99) beobachteten, daß CO unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen unter B. eines auf dem Platindraht der Anode auftretenden, zusammenhängenden, bronzefarbigen und in W. anscheinend l. Beschlages zers. wird. (Weiteres s. S. 562.)

b) C_8O_3. — c) spaltet sich beim Erhitzen in N auf 300° bis 400° nach: $3C_4O_3 = C_8O_3 + 2CO + 2CO_2$. — Dunkelbraune Masse. Zers. sich bei höherer Temp. unter B. einer O enthaltenden Kohle. BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, 1360; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 101; *J. B.* **1876**, 132 u. 215).

c) C_4O_3. — Bei der Zers. des CO durch dielektrische Überströmung nach $5CO = C_4O_3 + CO_2$. BERTHELOT. Die Rk. ist viel verwickelter. Der sich bei Zers. des CO durch den elektrischen Funken abscheidende braune Körper enthält, selbst wenn man mit größter Vorsicht jede Spur von W. auszuschließen versucht, immer H (1.5% bis 2%) und hat eine zwischen $C_{12}H_2O_{10}$ und $C_{12}H_2O_{11}$ liegende Zus. (Gef. 45.6% C, 0.6% H; 53.8% O.) Das Gew. des Kondensationsproduktes samt dem des gleichzeitig entstandenen CO_2 beträgt mehr als sich aus dem eingeführten CO berechnen läßt, und zwar besteht das Plus aus H und O. Die Ggw. geringer Mengen von W. scheint für die Entstehung des braunen sauren Prod. unumgänglich nötig zu sein. Da das Gew. des C in Form von CO_2 und von kondensiertem Prod. immer um 8 bis 10 mg geringer als das Gew. des in Form von CO eingeführten C ist, so muß der elektrische Strom materielle Teilchen von innen nach außen entführen. P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **110**, 560; *Ber.* **23**, *Ref.* 271; *C.-B.* **1890** I, 79). — Aus der vorübergehenden B. eines Kondensationsprodukts erklärt sich die merkwürdige Rk., nach welcher das CO Spuren von CO_2 und einen leichten Anflug von C nicht allein durch Dissoziation bei Weißglut, sondern auch bei dunkler Rotglut gibt. Der Beginn einer Veränderung bei niedriger Temp. steht im Gegensatz zu der großen Beständigkeit des CO bei höheren Tempp. Da die Veränderung des CO bei dunkler Rotglut keiner exzeptionellen Variation in den spez. Wärmen bei niederer Temp. entspricht, so kann sie nur durch die B. kleiner Mengen von kondensierten Verbb. erklärt werden, die nur unterhalb der Rotglut bestehen können, und die sich dann weiter zersetzen. Solche Verbb. entstehen nicht allein unter der Einw. des elektrischen Funkens, sondern auch durch Wärme allein. BERTHELOT (*Compt. rend.* **110**, 609; *Ber.* **23**, *Ref.* 315; *C.-B.* **1890** I, 851). S. dazu auch P. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **110**, 681; *Ber.* **23**, *Ref.* 315; *C.-B.* **1890** I, 851) und BERTHELOT (*Compt. rend.* **110**, 684; *Ber.* **23**, *Ref.* 315; *C.-B.* **1890** I, 851).

Amorph; extraktiv; sll. in W. und absol. A.; unl. in Ae. — Reagiert sauer. — Bildet mit $AgNO_3$ (ohne es zu reduzieren), mit $Pb(CH_3.COO)_2$ und mit Barytwasser braune, amorphe Ndd. — Zers. sich beim Erhitzen in N bei 300° bis 400° unter B. von C_8O_3 (s. b)). BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, 1360; *Ber.* **9**, 1032; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 101; *J. B.* **1876**, 165 u. 215).

d) C_3O_2. — Das von O. DIELS und Mitarbeitern (*Ber.* **39**, 689; *C.-B.* **1906** I, 1005; *Ber.* **40**, 355; *C.-B.* **1907** I, 631; *Ber.* **41**, 82, 1233 u. 3426; *C.-B.* **1908** I, 516 u. 1879; **1908** II, 1678) bei der Einw. von P_2O_5 auf Malonsäure, deren Ester, Oxalessigester und Methenyltrikarbonsäureester erhaltene und als Kohlensuboxyd bezeichnete Gas ist nach BERTHELOT (*Compt. rend.* **142**, 533; *Ann. Chim. Phys.* [8] **9**, 173; *C.-B.* **1906** I, 1239 u. II, 1563) ein Anhydrid der Malonsäure, nach A. MICHAEL (*Ber.* **39**, 1915; *C.-B.* **1906** II, 230) als Lakton der β-Hydroxypropionsäure aufzufassen, nach H. STAUDINGER u. H. W. KLEVER (*Ber.* **41**, 906; *C.-B.* **1908** I, 1454) den Ketenen zuzurechnen. S. a. W. N. HARTLEY (*Chem. N.* **94**, 40; *C.-B.* **1906** II, 1042); O. DIELS u. P. BLUMBERG (*Ber.* **41**, 1233; *C.-B.* **1908** I, 1879).

III. Kohlenoxyd. CO.

Ältere Literatur.

CRUIKSHANK. *Scher. J.* **7**, (1802) 371.
DESORMES u. CLEMENT. *Gilb.* **9**, (1801) 409; *Scher. J.* **7**, (1802) 327; *Crell. Ann.* **1801** II, 318, 415 u. 474.
DEIMAN, PATS VAN TROOSTWYK u. LAUWERENBURGH. *Crell. Ann.* **1802** II, 26; *Scher. J.* **9**, (1803) 261.
TH. DE SAUSSURE. *Ann. Chim.* **71**, (1809) 254; *Gilb.* **13**, (1803) 138.
GUYTON-MORVEAU. *Ann. Chim.* **84**, (1812) 20 u. 233.
H. DAVY. *Schw.* **12**, (1814) 200; *Gilb.* **49**, (1815) 1.
FOWNES. *Ann.* **48**, (1843) 38; *Phil. Mag.* [3] **24**, (1844) 21.
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. *Compt. rend.* **59**, (1864) 873; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, 8; *Ann.* **134**, (1865) 122; *J. B.* **1864**, 128. — *Compt. rend.* **60**, 317; *Ann.* **135**, 94; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 366; **5**, (1866) 104; *J. B.* **1865**, 59.

Kohlenmonoxyd, Kohlenoxydgas, kohligsaures Gas.

Übersicht: A. Geschichte, S. 549. — B. Vorkommen, S. 549. — C. Bildung, S. 549. — D. Darstellung, S. 555. — E. Physikalische Eigenschaften, S. 557. — F. Chemisches Verhalten, S. 565. — G. Konstitution, S. 582. — H. Physiologisches Verhalten, S. 582. — J. Verwendung, S. 583. — K. Metallkarbonyle, S. 584. — L. Nachweis und Bestimmung des Kohlenoxyds, S. 584.

A. Geschichte. — LASONNE (*Crell. N. Entd.* **2**, (1871) 144), PRIESTLEY (*Crell. Ann.* **1800** II, 356) und WOODHOUSE (*Gilb.* **9**, (1801) 90) entdeckten das CO. PRIESTLEY glaubte in der Tatsache, daß dieses brennbare Gas sich bei vollständigem Ausschluß von W. bilde, eine Widerlegung von LAVOISIERS Theorie zu finden; dagegen zeigten CRUIKSHANK, MORVEAU, CLEMENT u. DESORMES, FOURCROY u. THÉNARD (*Gilb.* **9**, (1801) 99; *Scher. J.* **7**, (1802) 224); W. HENRY, DALTON und GAY-LUSSAC u. THÉNARD, daß dieses Gas keinen H, sondern nur C und O enthalte. — Die Verflüssigung des CO gelang zuerst L. CAILLETET (*Compt. rend.* **85**, 1213 u. 1217; *J. B.* **1877**, 68). — Die Metallkarbonyle wurden von L. MOND u. C. LANGER (*Chem. Trade J.* **6**, 412; *Chem. Ztg.* **14**, *Rep.* 200; *C.-B.* **1890** II, 331) entdeckt.

B. Vorkommen. — Im Tabaksrauche. H. VOHL u. H. EULENBURG (*Arch. Pharm.* [2] **147**, 130; *J. B.* **1871**, 821); O. KRAUSE (*Dingl.* **213**, 495; *J. B.* **1874**, 908); H. VOHL (*Dingl.* **215**, 191; *J. B.* **1875**, 835); H. SCHWARZ (*Dingl.* **226**, 305; *J. B.* **1877**, 1209); F. WAHL (*Arch. Physiol.* **78**, (1899) 262; *C.-B.* **1900** I, 263); J. HABERMANN (*Z. physiol. Chem.* **33**, 55; *C.-B.* **1901** II, 696); R. LIEBIG (*D. R.-P.* 166343 (1904); *C.-B.* **1906** I, 626; *D. R.-P.* 167845 (1904); *C.-B.* **1906** I, 1212). (Weitere Literatur s. S. 586.) — Eingeschlossen in Kohlen, Koks usw., ZITOWITSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, 79; *Dingl.* **206**, 498; *J. B.* **1872**, 1049); F. H. STORER (*Am. Chem. J.* **4**, 409; *J. B.* **1883**, 1754); in Meteoriten, J. W. MALLET (*Proc. Roy. Soc.* **20**, 365; *Phil. Mag.* [4] **44**, 311; *Pogg.* **147**, 134; *Chem. N.* **25**, 292; *Instit.* **40**, 365; *Ber.* **5**, 591; *J. B.* **1872**, 1191); in Fe und Stahl. FRIEDRICH C. G. MÜLLER (*Ber.* **12**, 93; *J. B.* **1879**, 1093; *Dingl.* **256**, 506; *J. B.* **1885**, 2026). — Spurenweise in der Luft. A. MÜNTZ u. E. AUBIN (*Compt. rend.* **99**, 871; *J. B.* **1884**, 369). (Weitere Literatur s. S. 584.) — Als Bestandteil vulkanischer Gase. TH. POLEEK (*J. B. Schles. Ges. vaterl. Kultur*; *J. B.* **1884**, 2030); M. SCHOLZ (*Jahrb. geol. Landesanst. für 1882*, **1883**, 95; *N. Jahrb. Miner.* **1884** II, 390; *J. B.* **1884**, 2030); H. MOISSAN (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1085; *C.-B.* **1903** I, 355; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, 434; *C.-B.* **1903** II, 65). — Spurenweise als Bestandteil der brennbaren Gase in den Staßfurter Kalisalzbergwerken. H. PRECHT (*Ber.* **12**, 557; *J. B.* **1879**, 1108). — Als Bestandteil des Leuchtgases. P. F. FRANKLAND (*J. Soc. Chem. Ind.* **3**, 271; *J. Chem. Soc.* **45**, 30, 189 u. 227; *J. B.* **1884**, 1809); A. WAGNER (*Repert. anal. Chem.* **1887**, 131; *Dingl.* **265**, 559; *J. B.* **1887**, 2385 u. 2666); A. BUNTE (*J. Gasbel.* **46**, 709 u. 733; *C.-B.* **1903** II, 1481). — Im Martinofen, A. DESGREZ (*St. u. Eisen* **25**, 1066; *C.-B.* **1905** II, 1295), als Bestandteil der Hochofengichtgase, s. S. 551 und ds. Handb. IV, **2**, und des Generator- und Wassergases, s. ds. Handb. I, **1**, 73 u. 813. — Über die Ggw. von CO im Blute von Neugeborenen: M. NICLOUX (*Compt. rend.* **132**, 1501; **133**, 67; *C.-B.* **1901** II, 313, 434). S. a. R. LÉPINE u. BOULUD (*Compt. rend.* **143**, 374; *C.-B.* **1906** II, 1072).

C. Bildung. — 1. In geringer Menge bei der Oxydation vegetabilischer Substanzen durch O oder atmosphärische Luft, insbesondere bei der Oxydation von Pyrogallussäure, Gallussäure und Gerbsäure bei Ggw. von Alkali. BOUSSINGGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, 295; *J. B.* **1862**, 505; *Compt.*

rend. **57**, (1863) 885; *Ann.* **130**, (1864) 248; *C.-B.* **1864**, 309; *J. B.* **1863**, 389). Die Menge des CO schwankt von 2 bis 4 Vol.-% des O, je nach der Konz. der Lsg. der Pyrogallussäure. Das Maximum an CO bildet sich mit einem Gemenge von 1 Äq. der Säure und etwas mehr als 1 Äq. des Alkalis. F. CALVERT (*Compt. rend.* **57**, 873; *Instit.* **31**, 381; *Chem. N.* **8**, 272; *Z. Chem.* **1863**, 684; *J. B.* **1863**, 389; *C.-B.* **1864**, 308). Auf 100 Vol. reinen O bilden sich 3.51 Vol. CO; bei Luft nur 2.6 Vol.-% des Sauerstoffs. S. CLOËZ (*Compt. rend.* **57**, 875; *Instit.* **31**, 382; *Z. Chem.* **1863**, 686; *J. B.* **1863**, 389; *C.-B.* **1864**, 309). Die von W. HEMPEL (*Neue Methoden zur Analyse der Gase, Braunschweig* **1880**, 45) zur Absorption von O empfohlene Mischung von 1 T. 25%ig. Lsg. von käuflicher Pyrogallussäure auf 6 T. 60%iger KOH entwickelt CO. 28 ccm der Mischung lieferten mit 120 bzw. 90 ccm Luft 0.18 bzw. 0.12 ccm CO, 30 ccm derselben mit 90 ccm eines etwa 60% O enthaltenden Gases 1.93 ccm Kohlenoxyd. BR. TAKE (*Arch. Physiol.* **38**, 401; *J. B.* **1886**, 1907). — Eine Lsg., die in 100 ccm 10 g Pyrogallol und 24 g KOH enthält, entwickelt bei der Absorption von O erst CO, sobald der Gehalt des Gases an O über 28% beträgt, dann immer mehr, bis zu 6% CO von dem Vol. des absorbierten O. Durch Vermehrung des Gehaltes der Lsg. an KOH kann man die Entw. von CO verhindern (z. B. durch Anwendung einer Lsg., welche 10 g oder 5 g Pyrogallol und 120 g KOH in 100 ccm enthält). — Eine Lsg. mit 18% Hydrochinon und 24% KOH absorbiert den O langsam, aber vollständig und ohne Entw. von Kohlenoxyd. FR. CLOWES (*Chem. N.* **72**, (1895) 288; *C.-B.* **1896** I, 245). S. a. L. DE SAINT-MARTIN (*Compt. rend.* **126**, 533; *C.-B.* **1898** I, 897). — 2. Unter gewissen Umständen bei der Zers. vegetabilischer Substanzen durch Gärung[?]. CO findet sich neben CO_2 im Darmkanal des aufgeblähten Rindviehs. PFLÜGER (*Kastn. Arch.* **9**, (1832) 98). REISET (*Compt. rend.* **66**, (1868) 176) fand nur CO_2, CH_4 und Stickstoff. — 3. Über die vermeintliche B. von CO beim Keimen von Pflanzen, vgl. VOGEL JR. (*J. Pharm.* [3] **25**, 255; *J. B.* **1854**, 641); A. C. OUDEMANS u. N. W. P. RAUWENHOFF (*Scheik. Verh. en Onderzoekingen* II, **1**, 1; *J. B.* **1858**, 493); BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **53**, 862; *Répert. Chim. appl.* **3**, 449; *Pharm. J.* [2] **3**, 479; *J. B.* **1861**, 733; *Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, 295; *J. B.* **1862**, 504); B. CORENWINDER (*Compt. rend.* **60**, 102; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, 145; *J. Pharm.* [4] **1**, 203; *Dingl.* **176**, 247; *J. B.* **1865**, 617); F. HOPPE-SEYLER (*Ber.* **12**, (1879) 702); A. MERMET (*Compt. rend.* **124**, 621; *C.-B.* **1897** I, 828).

4. Bei der trockenen Dest. von Kohle und vielen organischen Verbb. Eine Kohle liefert bei der Dest. um so mehr CO und CO_2, je reicher an O sie ist. Bei 900° findet sich etwas weniger als 1/3 des O der Kohle in den Destillationsgasen als CO und CO_2 wieder. L. VIGNON (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1177; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 109; *C.-B.* **1908** I, 497, 1433). Näheres s. in den Handbüchern der technischen Chemie. — Eintritt von CO in die Zimmerluft bei Benutzung von Gasöfen und Gasbadeöfen: A. GÄRTNER (*J. Gasbel.* **43**, 268 u. 332; *C. B.* **1900** I, 1168 u. 1231). Über angebliches Entweichen von CO und unverbranntem C aus Steinkohlengasflammen: L. T. WRIGHT (*J. Gaslighting* **66**, (1895) 1023; *Chem. Ztg.* **19**, *Rep.* 397; *C.-B.* **1896** I, 342). Ein stündlich mit 1.6 cbm Leuchtgas unter 24 mm Druck gespeister Bunsenbrenner entwickelt unter einem Sandbade, so daß der innere Konus der Flamme das Metall berührt, etwa 0.6 cdm CO in der Stunde. T. E. THORPE (*Proc. Chem. Soc.* **19**, 14; *J. Chem. Soc.* **83**, 318; *C.-B.* **1903** I, 554, 862). — Verf. zur Abscheidung von CO aus Steinkohlengas und ähnlichen Gasgemischen: L. MOND u. C. LANGER (*D. R.-P.* 51572 (1889); *Ber.* **23**, (1890) *Ref.* 523); RUDOLF MEVES (*D. R.-P.* 190958 (1906): *C.-B.* **1908** I, 77); L. VIGNON (*Compt. rend.* **146**, 1033; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 793; *C.-B.* **1908** II, 112 u. 838). — Leitet man abgekühltes Kohlengas über auf —80° abgekühlte Holzkohle, so werden nur die Kohlenwasserstoffe absorbiert. J. DEWAR (*D. R.-P.* 169514 (1905); *C.-B.* **1906** I, 1636).

5. Bei der Verbrennung von Kohle oder von organischen Verbb. in O oder an der Luft. [Näheres s. unter CO_2.] — Vorlesungsversuche: B. LEPSIUS (*Ber.* **23**, 1422; *C.-B.* **1890** II, 131); J. VOLHARD (*Ann.* **284**, 345; *Ber.* **28**, *Ref.* 478; *C.-B.* **1895** I, 1103).

6. Diamant verschwindet schnell und unter B. von CO beim Schmelzen mit Alkalikarbonaten. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **116**, 460; *C.-B.* **1893** I, 850).

7. Beim Glühen von Stoffen, welche nur bei hoher Temp. O abgeben, mit Kohle oder mit Graphit. — a) Wasserdampf bildet beim Überleiten über gut ausgeglühte Holzkohle, welche in einer Porzellanröhre auf Rotglut erhitzt wird, CO, CO_2 und Wasserstoff. CLEMENT u. DESORMES (*Gilb.* **9**, (1801) 423). In 100 T. des erhaltenen Gasgemenges gef. 56.21 H, 28.96 CO, 14.63 CO_2 und 0.19 CH_4, also 2 Mol. CO auf 1 Mol. CO_2, vielleicht zufällig. Bei Anwendung von gewöhnlicher, vorher nicht ausgeglühter Kohle enthält das Gemenge 7.55 T. CH_4, das auch beim

Glühen der Kohle für sich entwickelt wird. BUNSEN (*Pogg.* **46**, (1839) 207). Beim Überleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen wird die Kohle unter Entw. von H oxydiert, aber nicht vollständig bis zu CO_2; der Prozeß bleibt stehen, wenn neben 4 Vol. H genau 1 Vol. CO_2 und 2 Vol. CO gebildet sind. BUNSEN (*Ann.* **85**, 137; *J. B.* **1853**, 307). Wirkt viel Wasserdampf auf wenig Kohle ein, so entsteht neben H vorzugsweise CO_2 und wenig Kohlenoxyd. GMELIN (VI. Aufl. dieses Handb., I, **2**, 71). Das entweichende Gasgemisch hat CO und CO_2 nicht im einfachen Volumenverhältnisse, aber die B. von CO nimmt in dem Maße stetig ab, in dem die Kohle oxydiert wird. Hieraus ist zu schließen, daß durch die Einw. von Wasserdampf auf Kohle zunächst CO_2 entsteht, welches erst durch weitere Einw. der überschüssigen Kohle zu CO reduziert wird. J. H. LONG (*Ann.* **192**, 288; *Ber.* **11**, 1464; *J. B.* **1878**, 226, 1167). Wasserdampf allein gibt bei der Digestion mit Kohle bei 100° weder CO noch Kohlendioxyd. CH. J. BAKER (*J. Chem. Soc.* **51**, 249; *J. B.* **1887**, 99). Die Einw. von Wasserdampf auf Gaskohle beginnt schon unterhalb 600° nach: $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$; bei höheren Tempp. entsteht auch CO. Bei Graphit wächst mit steigender Temp. die Menge des CO im Vergleich zu jener des CO_2, wobei die Länge der Graphitschicht ohne Einfluß auf das Verhältnis der Gase zu sein scheint. Unter normalen Verhältnissen kann man annehmen, daß der durch: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ausgedrückte Vorgang gegenüber der B. des CO bei der Reduktion von CO_2 durch Kohle in den Hintergrund tritt. Hinreichende Mengen von porösen, dem Wasserdampfe eine große Oberfläche bietenden Kohlen bringen den Gehalt an CO_2 auf ein Minimum; die durch: $CO_2 + C = 2CO$, durch: $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$ und durch: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ausgedrückten Vorgänge verlaufen stets unvollständig, sodaß die Zers. des W. durch Kohle selbst bei 1000° noch nicht vollkommen ist. J. LANG (*Z. physik. Chem.* **2**, 161; *J. B.* **1888**, 2833). S. auch ALEX. NAUMANN (*Die Heizungsfrage, mit besonderer Rücksicht auf Wassergaserzeugung und Wassergasheizung, Gießen* **1881**) und Wassergas (ds. Handb. I, **1**, 73). — b) Beim (selbst lebhaften) Durchleiten eines Gemisches von Wasserdämpfen und Chlor durch ein mit Koks oder grobkörniger Holzkohle beschicktes Porzellanrohr, welches auf schwache Rotglut erhitzt wird, verläuft die Rk. quantitativ nach: $2Cl + H_2O + C = 2HCl + CO$. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* **10**, 74; *C.-B.* **1895** II, 910). Es wird nicht ausschließlich CO gebildet. Ohne überschüssigen Wasserdampf verläuft die Rk. nach: $2Cl + C + 2H_2O = 4HCl + CO_2$, wobei das CO_2 durch den C weiterhin immer nur teilweise zu CO reduziert wird. ALEX. NAUMANN (*Z. angew. Chem.* **1897**, 197; *C.-B.* **1897** I, 791). — c) Alkohol wird durch dunkelrotglühende Holzkohle glatt in genau gleiche Vol. von CO, CH_4 und H zers.; unter Rotglut entsteht relativ viel H und wenig CO, daneben aber wesentliche Mengen von Äthan. R. EHRENFELD (*J. prakt. Chem.* [2] **67**, 49; *C.-B.* **1903** I, 758). — d) Elektrisch zur Weißglut erhitzter C verbrennt in Schwefeldioxyd zu CO, während sich S als weißer durchsichtiger Nebel abscheidet und das Vol. verdoppelt wird. LEPSIUS (*Ber.* **23**, 1637; *C.-B.* **1890** II, 194). Gewöhnliche, mit Cl geglühte und in N erkaltete Holzkohle gibt, bei Rotglut mit SO_2 zusammengebracht, CO, COS und CS_2 neben einer kleinen Menge von Schwefel. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *J. B.* **1883**, 333). Vorlesungsversuch betr. die volumetrische Umwandlung von SO_2 in Kohlenoxyd: B. LEPSIUS. — e) Bei der Einw. von Cl auf ein glühendes Gemenge von Kohle und Borsesquioxyd nach: $B_2O_3 + 3C + 6Cl = 2BCl_3 + 3CO$. Das gebildete Gasgemisch enthält auf 2 Vol. BCl_3 3 Vol. Kohlenoxyd. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **31**, (1826) 436; **33**, (1826) 376). — f) Alle Metalloxyde, welche ihren O nur bei stärkerem Erhitzen an die Kohle abgeben, wie ZnO, Fe_2O_3, MnO, bilden CO oder ein Gemenge von diesem mit CO_2. Das Gichtgas der Eisenhochöfen enthält 25% bis 32%, das der Kupferschieferöfen 13% bis 19% Kohlenoxyd. BUNSEN (*Pogg.* **46**, (1839) 193; **50**, (1840) 81). Die Verhältnisse sind ähnlich wie beim Verbrennen von Kohle an der Luft; PbO bildet CO_2 mit höchstens 1% CO, ZnO, welches erst bei höherer Temp. reduziert wird, CO mit kaum 10% CO_2; $CaSO_4,2H_2O$ bildet CO_2, dagegen Na_2SO_4 Kohlenoxyd. BARRESWILL. ZnO liefert bei 1125° bis 1150°: 99% CO und 1% CO_2, NiO bei 800°: 1.1% CO und 98.9% CO_2, bei 550°: 1.7% CO und 98.3% CO_2 und CuO bei 445°: 1% CO und 99% Kohlendioxyd. O. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 282; *C.-B.* **1901** I, 875). — g) Bei der Einw. von überschüssiger Kohle bildet Natriumsulfat unter der Glühhitze CO nach: $Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$. Bei 1150° bis 1300° findet Umsetzung nach: $3Na_2SO_4 + 6C = Na_2CO_3 + Na_2S_2 + Na_2S + 4CO_2 + CO$ statt. K_2SO_4 zers. sich schon bei niedrigerer Temp. in

ähnlicher Weise. J. Mactear (*Chem. N.* **37**, 271; *J. B.* **1878**, 1132). Na_2SO_4 bildet etwas unter Silberschmelzhitze wesentlich CO_2 und nur Spuren von Kohlenoxyd. Unger (*Ann.* **63**. (1847) 240). — h) Erdalkalisalze: $CaCO_3$ gibt beim Erhitzen mit Kohle auf 650° im Mittel ein Gasgemisch von 78% CO und 22% CO_2. $BaCO_3$ liefert bei 800° ein Gemisch von 95% CO und 5% CO_2. $BaSO_4$ gibt bei 800° ein Gemisch von 82.9% CO und 17.1% CO_2. O. Boudouard. — i) Spateisenstein liefert beim Glühen unter Luftabschluß CO und CO_2 annähernd im Verhältnis 1 : 5. Glasson (*Ann.* **62**, (1847) 89; *J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 119; *J. B.* **1847/48**, 443). — k) Beim Erhitzen von Phenol mit Kohle nach: $C_6H_5OH + C = CO + C_6H_6$. In ähnlicher Weise erfolgt die Umsetzung der Kresole. V. B. Lewes (*Chem. N.* **63**, 32 u. 40; *C.-B.* **1891** I, 393).

8. Aus Kohlenwasserstoffen. — Bei der unvollständigen Verbrennung. E. von Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 273; *J. B.* **1874**, 54). Verbrennt ein Kohlenwasserstoff mit n Atomen C mit n Atomen O, so erfolgt Rk. nach: $C_nH_x + O_n = nCO + \frac{x}{2}H_2$. Je größer die Menge des O im Vergleich zum Kohlenwasserstoff ist, um so weniger CO_2 bildet sich. W. A. Bone u. J. C. Cain (*Chem. N.* **70**, (1894) 264; *C.-B.* **1895** I, 10). — Bei der Wechselwirkung zwischen CH_4 und Wasserdampf entstehen nur unter Anwendung eines großen Überschusses an W. hauptsächlich H und CO, wahrscheinlich nach: $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$. Gleichzeitig scheidet sich immer eine dichte, durch Gase kaum veränderliche Kohle aus. J. Lang (*Z. physik. Chem.* **2**, 161; *Dingl.* **269**, 130; *C.-B.* **1888**, 1639; *J. B.* **1888**, 2833). Bei der Einw. von W. auf CH_4 bei 954° bis 1054° bildet sich neben wenig CO_2 ziemlich viel CO und reichlich H. Das CO_2 verdankt seine Entstehung der Oxydation des CO und der aus CH_4 ausgeschiedenen Kohle durch H_2O. J. Lang (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 932 u. 967; *C.-B.* **1889** I, 384). Bei Ggw. von glühendem Pt- oder Palladiumdraht wird das Gemisch nach: $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ zers. Die Rk. verläuft nur in diesem Sinne, wenn der Platindraht im unteren Teile des Eudiometers eingeführt ist, sodaß das gebildete leichtere Gasgemisch nach oben steigt und CH_4 allmählich mit Pt in Kontakt gelangt. Bei der Zers. in einer rotglühenden Porzellanröhre wurden folgende Gasgemische erhalten: 2.45% bis 2.50% CO_2, 13.68% bis 16.50% CO, 17.84% bis 14.60% CH_4, 66.03% bis 66.40% H. Passierte das Gemisch drei miteinander verbundene übereinander liegende rotglühende Röhren, so war die Zus. der Gase: 1.00% CO_2, 19.86% CO, 8.24% CH_4, 70.90% H. Die B. von CO_2 nimmt mit der Temp. ab. Bei Weißglut hatten die Gase die Zus. 12.01% CO_2, 7.35% CO und 50.64% H, sodaß also CH_4 vollständig zers. ist. Die Bildung von CO geht dabei erheblich zurück, während die B. von CO_2 bedeutend steigt. Unter gewissen, nur von der Temp. abhängigen Bedingungen läßt sich somit das gesamte CH_4 in CO und H überführen; um CO_2 als Nebenprodukt verschwinden zu lassen, muß man CH_4 längere Zeit einer der Kirschrotglut nahe liegenden Temp. aussetzen. Coquillion u. Henrivaux (*J. Gasbel.* **34**, 458; *C.-B.* **1891** II, 577). CH_4 spaltet sich bei Ggw. von W. unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen unter B. von CO; wahrscheinlich: $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$. W. Löb (*Z. Elektrochem.* **11**, 751; *C.-B.* **1905** II, 1609). Nebenher entstehen auch höhere Kohlenwasserstoffe. In Ggw. von CO_2 werden hauptsächlich CO und H gebildet. W. Löb (*Landw. Jahrbb.* **35**, 541; *C.-B.* **1906** II, 692). — Ein Gemisch von 1 Vol. Pentan mit 2.5 Vol. O läßt sich in einem Glasrohre ohne Gefahr zur Explosion bringen und liefert CO, CO_2, C_2H_2 und Wasserstoff. W. A. Bone u. J. C. Cain. — Rotglühender Pt- oder Palladiumdraht wandelt C_2H_4 bei Ggw. von Wasserdampf vollständig nach: $C_2H_4 + 2H_2O = 2CO + 4H_2$ um; die erforderliche Temp. darf indessen nicht überschritten werden, weil sich sonst CO_2 und auch ein Absatz von Ruß bildet. Coquillion u. J. Henrivaux (*J. des usin. à gaz* **14**, (1890) 355; *Chem. Ztg.* **15**, (1891) *Rep.* 22; *C.-B.* **1891** I, 441). Entzündet man gleiche Vol. C_2H_4 und O im geschlossenen Gefäße, so erfolgt die Umsetzung nach: $C_2H_4 + O_2 = 2CO + 2H_2$. H. B. Dixon (*J. Gasbel.* **48**, 71; *C.-B.* **1905** I, 1296). — Wird C_2H_2 mit einem halben Vol. O zur Explosion gebracht, so erfolgt Umsetzung nach: $2C_2H_2 + O_2 = 2CO + 2C + H_2$. W. A. Bone u. J. C. Cain. Werden Gemische von C_2H_2 mit weniger als dem gleichen Vol. O (25% bis 95% des Vol.) in Bleiröhren durch den Funken zur Explosion gebracht, so bilden sich hauptsächlich CO und H neben kleinen, aber meßbaren Mengen von C_2H_2 und CO_2, nicht CH_4. Da das Verhältnis H : CO immer kleiner ist als nach: $C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$, bzw.: $2C_2H_2 + O_2 = 2CO + 2H_2 + 2C$, bzw.: $3C_2H_2 + O_2 = 2CO + 3H_2 + 3C$, so muß auch etwas W. entstehen, wofür auch die B. von CO_2 spricht. W. A. Bone u. J. C. Cain (*Chem. N.* **74**, (1896) 268; *J. Chem. Soc.* **71**, 26; *C.-B.* **1897** I, 224, 582). Beim Erhitzen von C_2H_2 mit O und N bei Ggw. von Platinschwamm nach: $C_2H_2 + O_2 + N_2 = 2CO + H_2 + N_2$, bzw.: $C_2H_2 + 2O_2 + 2N_2 = CO + CO_2 + H_2O + 2N_2$. C. Angelucci (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 517; *C.-B.* **1907** I, 213). — Näheres s. bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen in den Handbüchern der organischen Chemie.

9. Aus CO_2. — Beim Erhitzen. — Unter der Einw. des Induktionsfunkens. — Unter dem Einfluß von Radiumemanation. — Durch ultraviolettes Licht. — Beim Erhitzen mit H, Kohle und Metallen. — Beim Erhitzen mit H_2S. — Beim Erhitzen mit SnO. — Näheres siehe unter CO_2 bei den betreffenden Abschnitten.

10. Beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Vol. Aldehyddampf und 5 Vol. H zur dunklen Rotglut zerfällt der größte Teil des Aldehyds in CO und CH_4 nach: $CH_3.CHO = CO + CH_4$. Ein kleiner Teil (1/6 bei halbstündigem Erhitzen) bleibt unverändert, ein anderer Teil scheint in Kondensationsprodukte überzugehen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **79**, 1100; *Ber.* 7, 1648; *J. B.* **1874**, 503).

11. Bei der unvollkommenen Verbrennung von Cyan entstehen, wenn das Gasgemenge so verd. ist, daß eben es noch explodiert, neben Stickstoff CO und CO_2 in einfachem Molekülverhältnis. Aus einer Mischung von 18.05 Vol. Cyan 28.87 Vol. O und 53.08 Vol. N wurden 2 Vol. CO und 4 Vol. CO_2 auf 3 Vol. N erhalten. BUNSEN (*Ann.* **85**, 137; *Pharm. C.-B.* **1853**, 513; *J. B.* **1853**, 308). Cyan verbrennt mit dem gleichen Vol. O direkt zu CO, mit dem doppelten Vol. O zunächst zu CO, das sich erst hinterher mit O zu CO_2 vereinigt. Erst bei einem größeren Überschusse an O bildet sich primär CO_2, dessen Entstehung die Geschwindigkeit der Explosionswelle vermehrt. Bei einem Gemisch aus gleichen Vol. CO und O ist die Flamme kurz und hell, bei einem aus 1 Vol. CO und 2 Vol. O minder hell, aber länger. In dem Berg der Welle erfolgt in beiden Fällen die B. von CO. Die Helligkeit ist größer, wenn nur so viel O zugegen ist, wie für die B. von CO nach: $C_2N_2 + O_2 = 2CO + N_2$ ausreicht. Sind 2 Vol. O zugegen, so ist die Helligkeit durch das zweite Vol. abgeschwächt, die Flamme wird aber länger, weil hinter dem Wellenberg die Rk. des CO mit dem O stattfindet. Unter allen Umständen ist die B. von CO bei der Oxydation des Cyans der primäre Prozeß. H. B. DIXON, E. H. STRANGE u. E. GRAHAM (*Chem. N.* **73**, 138; *C.-B.* **1896** I, 950).

12. Bei der Oxydation von Zellulose mit CrO_3 in konz. H_2SO_4 entstehen beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd. C. F. CROSS u. E. J. BEVAN (*Chem. N.* **25**, 207; *J. B.* **1885**, 1982).

13. Durch Einw. von Aluminiumpulver auf A. bei Rotglut neben C_2H_4, W. und Wasserstoff. R. EHRENFELD.

14. Bei der Zers. einfacher organischer Verbb. durch Zinkstaub (im allgemeinen bei 300° bis 350°). CH_3OH spaltet sich im wesentlichen glatt in CO und H: als Nebenprodd. treten auf CH_4 und in sehr geringer Menge eine höher als CH_3OH sd. Fl. C_2H_5OH zerfällt erst bei dunkler Rotglut in CO, CH_4, H und sehr wenig C_2H_2. Ae. wird bei 300° bis 350° in C_2H_4 und H_2O und geringe Mengen von CO und CH_4 gespalten. H.COOH liefert hauptsächlich CO und H neben geringen Mengen von CH_4. Essigsäure gibt Aceton, CO, CO_2, H und Propylen (CO_2 bei großem Überschuß an Zinkstaub nicht). Aceton und Essigsäureanhydrid geben CO, H, C_2H_4 und Propylen. Aethylacetat liefert CO, CO_2, C_2H_4, H und Aceton. Buttersäure zerfällt in CO, H_2O, Propylen und Ketone. Butyron liefert CO, H und Propylen. H. JAHN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **81**, 756; **82**, 511; *Monatsh.* **1**, 378 u. 675; *Ber.* **13**, 983 u. 2107; *C.-B.* **1880**, 323 u. 585; *J. B.* **1880**, 390).

15. Bei der Zers. von $CHCl_3$ durch wss. oder alkohol. Alkali. A. GEUTHER (*Ann.* **123**, 121; *C.-B.* **1862**, 783; *J. B.* **1862**, 388). Nebenbei entstehen C_2H_4 und Ameisensäure. G. MOSER (*Monatsh.* **29**, 573; *C.-B.* **1908** II, 1016). — $CHCl_3$ wird durch längeres Erhitzen mit dem zehnfachen Vol. W. auf 255° in HCl, H.COOH und aus letzterer abgespaltenes CO zersetzt. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **102**, 553; *J. B.* **1886**, 627); A. DESGREZ (*Compt. rend.* **125**, (1897) 780; *C.-B.* **1898** I, 32). — $CHCl_3$ wird bei sechsstündigem Erhitzen mit wss. NH_3 auf 200° bis 225° in H.COOH und CO zu gleichen Mol. zers. nach: $2CHCl_3 + 3H_2O + 7NH_3 = H.COONH_4 + CO + 6NH_4Cl$. Bei 180° bleibt ein Teil des $CHCl_3$ unangegriffen. G. ANDRÉ. $CHCl_3$ zersetzt sich in vitro bei gewöhnlicher Temp. in wss. alkal. Lsg. unter B. von CO. Ein Mensch kann während einer zweistündigen Narkose 26 ccm CO hervorbringen, eine Menge, die auch toxisch wirken kann. A. DESGREZ u. M. NICLOUX (*Compt. rend.* **125**, (1897) 973; *C.-B.* **1898** I, 264). Auch das normale Blut entwickelt, ebenso wie das Blut der Tiere, welche $CHCl_3$ eingeatmet haben, beim Behandeln mit einer organischen Säure

bei 40° 0.08% bis 0.2% Kohlenoxyd. L. DE SAINT-MARTIN (*Compt. rend.* **126**, 533; *C.-B.* **1898** I, 897). Der Schluß, daß die Menge CO im Blute durch Einatmen von $CHCl_3$ zunimmt, ist bestreitbar. L. DE SAINT-MARTIN (*Compt. rend.* **126**, 1036; *C.-B.* **1898** I, 1037).

16. Beim Zusatz von KOH zu einem Gemische von Chloralhydrat und $KMnO_4$ in wss. Lsg. findet unter Entfärbung der Fl. Entw. von reinem CO statt. In der Lsg. findet man KCl, K_2CO_3 und H.COOK. Dieselbe Rk. tritt auch in verd. Lsgg. ein, und selbst, wenn man anstatt KOH eine Lsg. von Borax verwendet. TANRET (*Compt. rend.* **79**, 662; *Ber.* **7**, 1544; *J. B.* **1874**, 508). Chloral wird durch Alkali unter B. von CO schnell zers. Die bei der ersten Phase der Rk., der B. von $CHCl_3$ und Formiat, auftretende Wärme bedingt, daß die Einw. von KOH schneller als auf $CHCl_3$ selbst erfolgt. Alkalikarbonate und -bikarbonate bewirken diese Zers. nicht; NH_3 wirkt in der Kälte ebenfalls nicht. A. DESGREZ.

17. Bei der Zers. von $CHBr_3$ durch Alkali. M. HERMANN (*Ann.* **95**, 211; *J. prakt. Chem.* **66**, 373; *J. B.* **1855**, 600). Die Zers. erfolgt langsamer als die von Chloroform. A. DESGREZ.

18. Aus $COCl_2$ und Na beim Erhitzen neben NaCl. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **69**, (1869) 352, 667 u. 747; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, (1868) 188; **12**, (1869) 198; *C.-B.* **1869**, 128 u. 623; *J. B.* **1868**, 174; *Ann.* **154**, (1870) 375).

19. $COCl_2$ verwandelt As, Sb, Sn und Zn beim Erhitzen ohne Feuererscheinung unter Entw. eines dem zers. $COCl_2$ gleichen Vol. CO in die entsprechenden Chloride. J. DAVY (*Schw.* **3**, (1811) 429; **9**, (1813) 199; *Gilb.* **40**, (1812) 220; **43**, (1813) 296).

20. Aus $COCl_2$ und Sb_2O_5 beim Erhitzen neben $SbCl_3$ und Sb_2O_3. J. DAVY (*Phil. Trans.* **1812**, 144).

21. COS zerfällt in der Glühhitze ohne Volumveränderung, auch durch einen elektrisch glühenden Platindraht, vollständig in CO und Schwefel. C. v. THAN (*Ann. Suppl.* **5**, 236; *J. B.* **1867**, 155).

22. Aus COS und CO bei Rotglut neben anderen Prodd. EMMERLING u. LONGYEL (*Ber.* **2**, 546; *Ann. Suppl.* **7**, 101; *J. B.* **1869**, 245).

23. Aus Karbonaten beim starken Erhitzen mit H, C, Fe, Zn und ähnlichen Stoffen. KRAUT. Beim Schmelzen eines Gemenges von möglichst gereinigtem SiO_2, K_2CO_3, Na_2CO_3, $CaCO_3$ und C mit ungefähr 7% S im Gasschmelzofen bei ungefähr 1200° konnte unter den entweichenden Gasen eine bedeutende Menge von CO nachgewiesen werden. PETUCHOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 234; *Ber.* **14**, 1707; *J. B.* **1881**, 199).

24. Bei der Zers. von organischen Säuren, deren Salzen und Estern, von komplexen Cyaniden und anderen organischen Verbb. — Reine Ameisensäure, in verschlossenen Gefäßen einige Stunden auf 200° bis 250° erhitzt, zers. sich zum größten Teile in W. und Kohlenoxyd. BERTHELOT (*Compt. rend.* **42**, 447; *Instit.* **24**, 86; *Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 477; *J. Pharm.* [3] **29**, 321; *Arch. phys. nat.* **31**, 345; *C.-B.* **1856**, 257; *Ann.* **98**, 139; *J. prakt. Chem.* **68**, 146; *J. B.* **1856**, 483). 10 ccm der Säure, acht Stunden lang auf 150° bis 160° erhitzt, lieferten ungefähr 300 ccm Gas, welches aus 98.8% CO und 1.2% CO_2 bestand. Ameisensäureäthyl- und -amylester gaben bei 300° Gase, welche 18.2% CO, 29.5% CO_2, 7.2% C_2H_4 und 45.1% H, bzw. 23.2% CO, 16.7% CO_2, 15.8% C_5H_{10} und 44.3% H enthielten. C. ENGLER u. J. GRIMM (*Ber.* **30**, (1897) 2921; *C.-B.* **1898** I, 191). Bei der Zers. von H.COOH durch elektrische Ausströmung treten CO, CO_2 und H auf. Die relativen Mengen der beiden letzteren Gase steigen mit zunehmendem Drucke. L. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, 306; *Ber.* **16**, 1358; *Compt. rend.* **96**, 63; *J. B.* **1883**, 198). Bei 24stündigem Erhitzen einer 2%igen Lsg. von H.COOH wurden 1.18 ccm CO, 0.35 ccm CO_2 und 0.39 ccm H erhalten. J. RIBAN (*Compt. rend.* **93**, 1023; *J. B.* **1881**, 665). Die Zers. von H.COOH in wss. Lsg. wird bei 225° durch Zusatz von etwas HCl beschleunigt. Bei Abwesenheit von HCl bilden sich Spuren von Kohlendioxyd. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **102**, 553; *J. B.* **1886**, 628). H.COOH und Formiate werden durch konz. H_2SO_4 unter Entw. von CO zerlegt. DÖBEREINER (*Schw.* **32**, (1821) 345). Bei der Zers. von Bleiformiat durch h. konz. H_2SO_4 entweicht CO in Strömen. V. MERZ u. J. TIBIRIÇA (*Ber.* **13**, 23; *J. B.* **1880**, 76), S. a. J. RIBAN (*Compt. rend.* **93**, 1023; *J. B.* **1881**, 665); G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **102**, 553 u. 1474; *J. B.* **1886**, 628). — Bei Einw. von entwässerten Alkaliformiaten und -acetaten auf H.COOH bei 135° bis 150°. LORIN (*Compt. rend.* **82**, 750; *Ber.* **9**, 638; *J. B.* **1876**, 214; *Monit. scient.*

[3] **7**, 974; *J. B.* **1877**, 237). — Bei Zers. von Oxalsäure und deren Salzen neben CO_2. Döbereiner (*Schw.* **16**, (1816) 106; **23**, (1818) 68). Bei Erhitzung von $H_2C_2O_4$ im Ölbade entstehen gleiche Vol. CO, CO_2 und H_2O, beim Erhitzen mit konz. Ameisensäure CO im Überschusse. Lorin. Beim Erhitzen von $H_2C_2O_4$ mit Glycerin auf 190° bis 200° durch Zers. der primär gebildeten H.COOH. Berthelot. Oxalate werden durch $SOCl_2$ in CO_2 und CO gespalten. Ch. Moureu (*Compt. rend.* **119**, 337; *Ber.* **27**, *Ref.* 624; *C.-B.* **1894** II, 510; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1066; *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 226; *C.-B.* **1895** I, 140). Wenn man 10 ccm Oxalsäureäthylester für sich allein im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt, tritt schon bei 200° Gasabspaltung ein; bei 250° hatte sich über 1 l Gas gebildet, welches aus 48.4% CO, 43.8% CO_2 und 7.8% Olefinen bestand. C. Engler u. J. Grimm. Oxalessigester und seine Derivate gehen schon unter 200° unter Abspaltung von CO in Malonsäureester über. W. Wislicenus (*Ber.* **27**, 792 u. 1091; **28**, 811; *C.-B.* **1894** I, 860 u. 1020; **1895** I, 1110). — Erwärmt man getrocknete Citronensäure mit 2 T. konz. H_2SO_4 im Wasserbade, so entwickelt sich CO, CO_2, Aceton und schließlich auch SO_2; 4.5% des C als CO und 7.3% als CO_2. C. Wilde (*Ann.* **127**, 170; *J. prakt. Chem.* **90**, 383; *J. B.* **1863**, 384; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, 142; *C.-B.* **1864**, 43). — Dioxobernsteinsäure- und Oxomalonsäureester geben beim Erhitzen unter vermindertem Drucke CO ab. R. Anschütz u. H. Pauly (*Ber.* **27**, 1304; *C.-B.* **1894** II, 25). — Benzoylameisensäure zerfällt schon beim Destillieren in CO und Benzoesäure. Claisen (*Ber.* **10**, 1667; *J. B.* **1877**, 761). — Bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf tertiäre Säuren. A. Bistrzycki u. Mitarbeiter (*Ber.* **34**, 3073 u. 3079; *C.-B.* **1901** II, 1066 u. 1067: *Ber.* **36**, 3558; *C.-B.* **1903** II, 1374; *Ber.* **37**, 655; *C.-B.* **1904** I, 951; *Ber.* **39**, 51; *C.-B.* **1906** I, 758; *Ber.* **40**, (1907) 4370; *C.-B.* **1908** I, 19; *Ber.* **41**, 1665; *C.-B.* **1908** II, 170). Geschichte der Abspaltung von CO aus Säuren und Literaturzusammenstellung bei A. Bistrzycki u. B. v. Siemiradzki (*Ber.* **39**, (1906) 51). — Abspaltung von CO beim Erhitzen von Acylchloriden: A. Bistrzycki u. A. Landtwing (*Ber.* **41**, 686; *C.-B.* **1908** I, 1394). — Benzoin, in Anteilen von je 20 g in geschlossenen Röhren zehn Stunden lang auf 280° erhitzt, spaltet erhebliche Mengen von Gas ab, welches aus 92% CO_2 und 8% CO besteht. C. Engler u. J. Grimm. — Dibenzylketon scheidet beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 200° bis 360° unter B. von viel Toluol ein Gas ab, welches zu etwa 3/4 aus CO besteht. C. Engler u. Ed. Löw (*Ber.* **26**, 1438; *C.-B.* **1893** II, 260); Acetophenon beim Erhitzen auf 310° Gase, welche neben CO_2, CH_4 und H 75% CO enthalten. C. Engler u. L. Dengler (*Ber.* **26**, 1445; *C.-B.* **1893** II, 261). — Näheres s. in den Handbüchern der organischen Chemie.

25. Beim Erhitzen der Metallkarbonyle. L. Mond (*J. Pharm. Chim.* [5] **27**, 575; *C.-B.* **1893** II, 191).

D. Darstellung. a) *Im Laboratorium.* — 1. Man erhitzt fein gepulvertes $K_4Fe(CN)_6$ mit dem acht- bis zehnfachen Gew. konz. H_2SO_4. Nach $K_4Fe(CN)_6 + 6H_2O + 6H_2SO_4 = 6CO + 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$ wird reines CO entwickelt. Fownes. Lord Rayleigh (*Proc. Roy. Soc.* **62**, (1897) 204; *C.-B.* **1898** I, 431). Anfangs entwickelt sich stets etwas CO_2 und SO_2 (auf 88.1 Vol.-% CO 11.79 CO_2 und SO_2), nach kurzer Zeit tritt reines CO auf. Wenn die Mischung der H_2SO_4 mit $K_4Fe(CN)_6$ bis auf solche Temp. erhitzt ist, daß im Kolben ein Schäumen auftritt, so geht die Entw. von CO verhältnismäßig lange Zeit von selbst vor sich. Hört die freiwillige Entw. auf und erhitzt man dann von neuem, so erhält man noch eine weitere Menge von CO, aber mehr oder weniger mit SO_2 verunreinigt. Chr. Grimm u. G. Ramdohr (*Ann.* **98**, 127; *Chem. Gaz.* **1856**, 201; *J. prakt. Chem.* **68**, 186; *J. B.* **1856**, 438).

2. Man wärmt konz. H_2SO_4 in einem mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Hahntrichter und Gasableitungsrohr versehenen Kolben auf etwa 100° an und läßt die gleiche Gewichtsmenge von 98%iger technischer H.COOH durch den Trichter mit einer der Stärke des gewünschten Gasstromes entsprechenden Geschwindigkeit zutropfen. Das Gas entwickelt sich perlend ohne Schäumen. Läßt die Stetigkeit der Gasentwicklung mit der zunehmenden Verd. der H_2SO_4 nach, so erhitzt man auf einem Drahtnetze über einem etwa 1 cm hohen Flämmchen. Abgesehen von der Unbequemlichkeit ist die Darst. von CO aus $H_2C_2O_4$ mehr als dreimal so teuer als dieses Verf. E. Rupp (*Chem. Ztg.* **32**, 983; *C.-B.* **1908** II, 1422). — 3. Man erhitzt Formiate mit konz. Schwefelsäure. Göbel (*Schw.* **32**, (1821) 345; **65**, (1832) 155; **67**, (1833) 74). Lord Rayleigh.

4. Man erhitzt $H_2C_2O_4$ oder ein Oxalat mit konz. H_2SO_4 und beseitigt das gleichzeitig gebildete CO_2. Vgl. a. (2). Man leitet das Gasgemenge durch eine rotglühende, mit Kohlen gefüllte Röhre und dann durch KOH und Kalkwasser. Chevrier (*Compt. rend.* **69**, 138; *Z. Chem.* [2] **5**, 608; *J. B.* **1869**, 242). S. a. Stas (*Instit.* **17**, 125; *J. B.* **1849**,

223); F. W. SKIRROW (*Z. physik. Chem.* **41**, 141; *C.-B.* **1902** II, 422). Das CO enthält eine kleine Menge von H oder Kohlenwasserstoff. A. SCOTT (*J. Chem. Soc.* **71**, 550; *C.-B.* **1897** II, 16). — 5. Man erwärmt gleiche Mol. $H_2C_2O_4,2H_2O$ und Glyzerin auf 100° und zersetzt das entstehende Glyzerinmonoformin durch Erhitzen bei 135°. Das entweichende Gas wird mit KOH gewaschen. BERTHELOT.

6. Versetzt man 50 g $CHCl_3$ mit 400 g W. und 50 g KOH, so wird es nach: $CHCl_3 + 2KOH = 2KCl + H_2O + CO + HCl$ und: $CHCl_3 + KOH = KCl + 2HCl + CO$ zersetzt. Durch Einw. des Sonnenlichtes und durch mäßiges Erwärmen wird die Rk. beschleunigt, durch Dunkelheit vermindert. A. DESGREZ (*Compt. rend.* **125**, (1897) 780; *C.-B.* **1898** I, 32). Man kann leicht 50 bis 100 ccm reines CO erhalten, indem man ein Azotometer mit w. 40%iger KOH füllt, einige Tropfen $CHCl_3$ hinzufügt und umschüttelt. J. THIELE u. F. DENT (*Ann.* **302**, 273; *C.-B.* **1898** II, 1170).

7. Man füllt ein weites, nicht ausgezogenes Verbrennungsrohr unter Freilassung eines Kanals der ganzen Länge nach mit Zinkstaub, welchen man zwischen zwei Asbeststopfen einschließt, biegt dann das Ende des Rohres nach unten, um nicht durch W., das im Zinkstaube enthalten ist, belästigt zu werden, leitet bei höherer Temp. CO_2 ein, läßt das gebildete CO noch eine mit NaOH gefüllte Flasche passieren und tut gut, zwischen den CO_2-Apparaten und das Verbrennungsrohr zur Zurückhaltung von etwa mitgerissener HCl eine Flasche mit einer verd. Lsg. von Na_2CO_3 einzuschalten. Bei schwachem Erhitzen des Rohres kann man auf diese Weise mit etwa 200 g Zinkstaub einen starken Strom von CO_2 reduzieren und in kurzer Zeit mehr als 20 l CO erhalten. Am vollkommensten gelingt die Darst. bei einer Temp., welche die Thonrinne des Verbrennungsofens gerade zum Glühen bringt, und bei einem Strome von etwa 400 Blasen CO_2 in der Minute aus einem 4 mm weiten Einleitungsrohre. Steigerung der Temp. ist von keinem Vorteile. 13 l CO_2 lieferten 11 l CO. Das Gas enthielt bei schwächerem Strome 0.73% CO_2, bei stärkerem 3.21%. E. NOAK (*Ber.* **16**, 75; *J. B.* **1883**, 331). S. a. H. JAHN (*Ber.* **13**, 985; **16**, 308; *J. B.* **1880**, 390; **1883**, 331). — Man erhitzt gepulverte Karbonate, z. B. Magnesit, mit dem doppelten Gew. Zinkstaub in einer kupfernen Retorte. Das zuerst auftretende Gas ist reines CO; später kommt ein Gemenge von CO und CO_2, und, wenn die Reagentien nicht ganz trocken waren, auch H hinzu. L. P. KINNICUT (*Am. Chem. J.* **5**, 43; *Ber.* **16**, 1494; *J. B.* **1883**, 331). — Man erhitzt Zinkstaub mit dem gleichen Mol.-Gew. $CaCO_3$ (Kreide) im Verbrennungsofen von hinten fortschreitend mäßig. Der Prozeß verläuft nach: $Zn + CaCO_3 = ZnO + CaO + CO$. 20 g Zinkstaub mit 30 g $CaCO_3$ gaben 6820 ccm (ber. 6860 ccm) fast chemisch reines CO. Der Glührückstand ist nahezu weiß und könnte im Großbetriebe wieder zu Zn reduziert werden. H. SCHWARZ (*Ber.* **19**, 1141; *J. B.* **1886**, 324).

8. Man glüht in einem mit einer Glasröhre versehenen eisernen Rohre Fe_2O_3 oder ZnO mit geglühter Kohle oder mit Graphit, oder K_2CO_3, Na_2CO_3, $BaCO_3$, $SrCO_3$ oder $CaCO_3$ mit geglühter Kohle, mit Graphit oder mit Eisenfeile, oder man leitet CO_2 mehrmals über in eisernen Rohren glühende, zuvor ausgeglühte Kohle oder über Eisenfeile. In allen Fällen leitet man das austretende Gas durch KOH, um CO_2 zu absorbieren. GMELIN.

9. Gießt man bei gewöhnlicher Temp. konz. H_2SO_4 auf KCN, so entweicht in nahezu theoretischer Ausbeute fast reines CO. Das Gas ist bei gewissen Vorsichtsmaßregeln frei von CO_2 und enthält nur wenig Cyanwasserstoff. J. WADE u. L. C. PANTING (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 190, 49; *J. Chem. Soc.* **73**, 255; *C.-B.* **1898** I, 826 u. 1095).

Zur Aufbewahrung dient, da die gewöhnlichen Gasometer auf die Dauer undicht sind, eine umgestülpte große Flasche mit zweifach durchbohrtem Kautschukstopfen, durch den zwei Glasröhren führen, ihrerseits mit den übrigen Teilen des Apparats durch Schläuche verbunden und durch Quetschhähne abgeschlossen. Nach drei Monaten zeigte sich noch deutlich bei einer verschlossen gewesenen Flasche die Druckdifferenz des Gases infolge der verschiedenen Zimmertemperaturen. V. HOEPER (*Z. anorg. Chem.* **20**, 419; *C.-B.* **1899** II, 3).

b) *In der Technik.* — 1. CO enthaltende Feuergase werden unter Druck durch eine Lsg. von CuCl geleitet. Diese absorbiert wesentlich nur das CO und gibt es bei Druckverminderung wieder ab. A. K. Huntington (*Engl. P.* 15310 (1884); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 123). Vgl. a. d. Handb. V, **1**, 911 u. 922. Am besten eignet sich eine Lsg. von CuCl in Ammoniumchlorid. A. K. Huntington (*D. R.-P.* 35229 (1885); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 324). Zur Absorption dient eine Lsg. von CuCl in HCl. Sie absorbiert am meisten CO bei 50° und gibt beim Erhitzen oder Abkühlen, am vollkommensten aber bei Druckverminderung das Gas wieder ab. Man verwendet einen Kasten, in welchem die Lsg. mit dem Gase imprägniert wird, und an welchen sich eine Barometerröhre anschließt; in dieser wird die Lsg. hochgesaugt, so daß sie oben das Gas abgeben und entgast wieder in den Kasten zurückgedrückt werden kann. Das Gas wird zur Entfernung von mitgerissener HCl mit W. oder Lauge gewaschen. Ad. Fritschi (*D. R.-P.* 36710 (1885); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 859).

2. Man leitet CO_2 über erhitzte Kohlen. G. W. Hart (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 486; *C.-B.* **1890** II, 501). Man leitet Ofengase (z. B. die Gase eines Kupolofens) durch eine Schicht von Kohlen oder Koks, welche ohne äußere Erhitzung glühend gehalten wird, indem man die Gase in einen Generator dicht über dem Herde einführt und unten in den Generator Luft einbläst. A. T. D. Berrington u. J. Parry (*Engl. P.* 9270 (1884); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 188). Man leitet stark erhitztes CO_2 unten in senkrechte Retorten, die von außen erhitzte Stein- oder Braunkohlen enthalten. M. Cahen (*D. R.-P.* 34885 (1885); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 376). CO_2 oder dieses enthaltende Gase werden über elektrisch glühend gemachte Kohle geleitet. Der Einbau von Retorten in besondere Öfen kommt in Fortfall. W. Engels (*D. R.-P.* 121221 (1898); *C.-B.* **1901** I, 1219). Gleichzeitige Gewinnung von CO und CS_2 in einem zur Darst. und Schmelzung von Metallen dienenden Ofen: J. Quaglio, J. Pintsch u. A. Lentz (*Dingl.* **256**, 319; *J. B.* **1885**, 2070).

Darst. von CO durch tangentiales Einblasen von Luft in einen zylinderförmigen Ofenraum, in welchen Kohlenstaub oder Petroleum ungefähr zentral eingeführt wird: Soc. an. métallurgique, Procédés de Laval (*D. R.-P.* 192888 (1904); *C.-B.* **1908** I, 312). — Vgl. a. noch R. S. Hutton u. J. E. Petavel (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 87; *C.-B.* **1904** I, 1128).

E. Physikalische Eigenschaften. a) *Verschiedenes.* — Farblos; schwach und eigentümlich riechend; geschmacklos. Brennbar; unterhält das Verbrennen anderer brennbarer Stoffe nicht. — Zerfällt unter Einw. der Radiumemanation in O, C und Kohlendioxyd. A. Th. Cameron u. W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* **93**, 966; *C.-B.* **1908** II, 1852).

b) *Spezifisches Gewicht.* — D.° bei 760 mm 0.96702, A. Leduc (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1072; *Ber.* **26**, (1893) *Ref.* 137; *C.-B.* **1893** I, 197); 0.96716, Lord Rayleigh (*Proc. Roy. Soc.* **62**, 204; **73**, 153; *Z. physik. Chem.* **52**, 705; *C.-B.* **1898** I, 431; **1904** I, 982; **1905** II, 1004); 0.96779, Wrede (*Berz. J. B.* **22**, (1843) 72); 0.9678, Cruikshank; 0.96812, Marchand (*J. prakt. Chem.* **35**, (1845) 320); 0.9698, Thomson; 0.87563, R. F. Marchand (*J. prakt. Chem.* **44**, 38; *Ann.* **68**, (1848) 202; *J. B.* **1847/48**, 40); 0.9673, V. Regnault (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, 701; *J. B.* **1863**, 83). S. a. Fr. Mohr (*Ber.* 4, 151; *J. B.* **1871**, 153). — Litergewicht 1.2504, für O = 1 : 0.87502, Ph. A. Guye (*Compt. rend.* **144**, 976; *Arch. phys. nat.* [4] **24**, 34; *C.-B.* **1907** II, 122, 1205); bei 0° und 760 mm: 1.25025, bei 1067.4° und 760 mm: 0.25445. A. Jaquerod u. F. L. Perrot (*Compt. rend.* **140**, 1542; *C.-B.* **1905** II, 197). — Gaskonstante: gef. 22.413 (ber. 22.414). Ph. A. Guye.

c) *Molekulargewicht; Molekülverhältnisse.* — Mol.-Gew.: 27.9989 (O = 16), Lord Rayleigh (*Proc. Roy. Soc.* **62**, (1897) 204; *C.-B.* **1898** I, 431); 27.793 (O = 15.88), A. Leduc (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1072; *Ber.* **26**, *Ref.* 137; *C.-B.* **1893** I, 197); 27.99, A. Scott (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 85; *C.-B.* **1904** I, 1592); 28.009 (O = 16) bei 1067°. A. Jaquerod u. F. L. Perrot (*Compt. rend.* **140**, 1542; *C.-B.* **1905** II, 197; *Arch. phys. nat.* [4] **20**, (1905) 506; *C.-B.* **1906** I, 181).

Größe des Moleküls: $\sigma \times 10^8 = 2.86$. J. H. Jeans (*Phil. Mag.* 8, (1904) 692; *C.-B.* **1905** I, 134). S. a. E. Dorn (*Wied. Ann.* **13**, 378; *J. B.* **1881**, 9). — Molekülmasse: 14; mittlere Geschwindigkeit bei 0° in 1 Sek.: 497 m; mittlerer Weg in $^1/_{10000000}$ mm: 482; Anzahl der

Stöße in 1 Sek.: 9489 Millionen; Durchmesser in $^1/_{10000000}$ mm: 8.3; Masse: 644. J. CLARK MAXWELL (*Phil. Mag.* [4] **46**, 453; *Pharm. J. Trans.* [3] **4**, 404, 492 u. 511; *J. B.* **1873**, 6).

d) *Zusammendrückbarkeit, Ausdehnung und Volumen.* — In den Raum, welchen bei 1 Atm. 1 Vol. Gas erfüllt, gehen bei 3600 Atm. 730 Vol. CO. Bei einem Drucke von m Atmosphären sind die in dem gleichen Raum zusammengepreßten Gasvolumina nach NATTERER (*Ber. Wien. Akad.* **5**, (1850) 351; **7**, (1851) 557; **12**, 199; *Pharm. C.-B.* **1854**, 673; *J. B.* **1851**, 59; **1854**, 87):

m	2790	2500	2000	1500	1000	500	100	50	0
CO	727	708	669	617	544	412	100	50	0

Zusammendrückbarkeit nach NATTERER (*Pogg.* **94**, (1855) 436) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physik.-Chem. Tabellen*, 3. Aufl., Berlin **1905**, 65):

Atm.	77	138	171	204	248	295	355	408	443	465	515	570
$\frac{p_0 \times v_0}{pv}$	1.000	0.993	0.977	0.965	0.955	0.939	0.921	0.900	0.873	0.854	0.810	0.767

Atm.	629	695	814	911	1133	1416	1716	2209	2790
$\frac{p_0 \times v_0}{pv}$	0.727	0.686	0.623	0.578	0.500	0.428	0.366	0.311	0.261.

Nach AMAGAT (*Compt. rend.* **88**, 336; **89**, (1879) 437; *Ann. Chim. Phys.* [5] **19**, (1880) 345) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN:

mm Hg	24.1	34.9	45.3	55.5	64.9	72.2	84.2	101.5	133.9	177.6	214.5
pv	27147	27102	27007	27025	27060	27071	27158	27420	28092	29217	30467

mm Hg	250.5	304.1
pv	31722	33919.

Nach MASCART (*Compt. rend.* **78**, 617; *Pogg.* **153**, 149; *J. B.* **1874**, 148): 0.00435. — Nach LORD RAYLEIGH (*Proc. Roy. Soc.* **73**, 153; *C.-B.* **1904** I, 982) zwischen einer halben und einer Atm.: B = 1.00028. — Nach LORD RAYLEIGH (*Proc. Roy. Soc.* **74**, 446; *C.-B.* **1905** I, 914) bei 13.8° und einer halben Atm.: B = 1.0026. — Nach LORD RAYLEIGH (*Z. physik. Chem.* **52**, 705; *C.-B.* **1905** II, 1004): $pv_{75} : pv_{150} = B = 1.00005$. — S. a. REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, (1862) 229; *J. B.* **1863**, 89). — Einem Drucke von 2.790 Atm. entspricht eine Verdichtung des CO um $^1/_{727}$. E. BUDDE (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, 30; *J. B.* **1874**, 20).

Ausdehnungskoeffizient: 0.0036667 (1 Atm. bei 0°; Vol. konstant bis 100°); 0.0036688 (1 Atm. konstant von 0° bis 100°). REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, 52; **5**, (1842) 75). — Zwischen 0° und 1067° bei konstantem Vol.: 0.0036648 (Anfangsdruck bei 0°: 230 mm). A. JAQUEROD u. F. L. PERROT (*Compt. rend.* **140**, 1542; *C.-B.* **1905** II, 197). — Zwischen 0° und 1066°: 0.0036638 (Anfangsdruck bei 0°: 230 mm). A. JAQUEROD u. F. L. PERROT (*Arch. phys. nat.* [4] **20**, (1905) 506; *C.-B.* **1906** I, 181).

Molekularvolumen: 15.4 (das von SO_2 = 43.9), L. MEYER (*Ann. Suppl.* **5**, 129; *J. B.* **1867**, 37); 2.59 (das von H = 1). A. NAUMANN (*Ann. Suppl.* **5**, 252; *Phil. Mag.* [4] **34**, 551; *J. B.* **1867**, 38).

e) *Diffusion; Zähigkeit.* — Durchdringt Fe bei Rotglut in geringer Menge. Ein schmiedeisernes Rohr von 1.7 mm Wandstärke, durch das in 1 Minute auf 1 qm Fläche 76.5 ccm H diffundieren, ließ unter gleichen Umständen nur 0.284 ccm CO hindurch. GRAHAM (*Proc. Roy. Soc.* **16**, (1867) 422; *Ann. Suppl.* **6**, (1868) 284). Gußeisen (das übrigens auch bei gewöhnlicher Temp. nicht vollkommen undurchdringlich für Gase ist) läßt CO bei Rotglut noch leichter hindurchgehen. Die zwischen den Wänden eines auf dunkle bis helle Rotglut erhitzten gußeisernen Öfens und einem denselben umgebenden eisernen Mantel zirkulierende Luft enthielt bis zu 0.132% Kohlenoxyd. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **66**, 83; *Dingl.* **188**, (1868) 136; *J. B.* **1869**, 973). S. a. MORIN (*Compt. rend.* **68**, 1006; *Dingl.* **193**, 201; *J. B.* **1869**, 1132); COULIER (*J. Pharm.* [4] **8**, 246; *J. B.* **1869**, 974). — Diffundiert durch Glas bei 625° bis 650° in zwei Stunden zu 10%, bei 800° bis 810° nur sehr wenig. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, 1286; *C.-B.* **1905** II, 1). — Die Durchdringbarkeit des CO durch Kautschukmembranen verhält sich zu jener des CO_2 in bezug auf die erforderliche Zeit wie 12.203 : 1, in bezug auf die diffundierten Vol. oder die Diffusionsgeschwindigkeit wie 1.113 : 13.585. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] **32**, 401 u. 503; *Pogg.* **129**, (1866) 548; *J. Chem. Soc.* [2] **5**, 235; *Ann. Suppl.* **5**, (1867) 1; *C.-B.* **1866**, 1017; **1867**, 113 u. 130; *J. B.* **1866**, 44). —

Diffusion von H und CO ineinander: A. v. OBERMAYER (*Ber. Wien. Akad.* [2] **87**, 188; *J. B.* **1883**, 102). Vgl. a. J. CLARK MAXWELL (*Phil. Mag.* [4] **46**, 453; *Pharm. J. Trans.* [3] **4**, 404, 492 u. 511; *J. B.* **1873**, 6); A. v. OBERMAYER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **96**, 546; *J. B.* **1888**, 274).

Reibungskoeffizient: 0.000194, O. E. MEYER (*Pogg.* **143**, 14; *J. B.* **1871**, 45), 0.000184. O. E. MEYER u. F. SPRINGMÜHL (*Pogg.* **148**, 526; *J. B.* **1873**, 17). S. a. A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **4**, 321; *J. B.* **1878**, 75).

Die Effusion des CO aus Öffnungen von sehr geringer Wandstärke erfolgt, wenn eine Störung durch die Zähigkeit vermieden oder in Rechnung gezogen wird, dem Gesetze der umgekehrten Quadratwurzeln entsprechend. P. G. DONNAN (*Phil. Mag.* [5] **49**, 423; *C.-B.* **1900** I, 1196).

f) *Akustisches.* — Schallgeschwindigkeit bei 0°: 337.40 m (ber. 337.34 m), RANKINE (*Phil. Mag.* [4] **5**, 483; *J. B.* **1853**, 45); 339.76 m (ber.), MASSON (*Compt. rend.* **44**, (1857) 464; *Pogg.* **103**, (1858) 272; *J. B.* **1857**, 95); 1107 Minuten, C. BENDER (*Ber.* **6**, 665; *J. B.* **1873**, 7), in Röhren 337.129 m in der Sekunde. A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **4**, (1878) 321) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*, 798).

g) *Spektrum.* — Vgl. A. LIELEGG (*Ber. Wien. Akad.* [II] **55**, 153; *Anz. Wien. Akad.* **1867**, 28; *J. prakt. Chem.* **100**, 383; *C.-B.* **1867**, 44; *Z. Chem.* [2] **3**, 124; *Phil. Mag.* [4] **34**, 302; *Arch. phys. nat.* **30**, 350; *Instit.* **35**, 184; *J. B.* **1867**, 106; *J. prakt. Chem.* **103**, 507; *Anz. Wien. Akad.* **1868**, 61; *Instit.* **36**, 320; *Ber. Wien. Akad.* [II] **57**, 593; *J. B.* **1868**, 128); A. WÜLLNER (*Pogg.* **144**, 481; *Wied. Ann.* **14**, 355; *J. B.* **1871**, 164; **1881**, 123); A. J. ÅNGSTRÖM (*Compt. rend.* **73**, 368; *Pogg.* **144**, 300; *J. B.* **1871**, 160); G. D. LIVEING u. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 152; **34**, 123; *Chem. N.* **46**, 293; *J. B.* **1880**, 207; **1882**, 185); H. DESLANDRES (*Compt. rend.* **106**, 842; *J. B.* **1888**, 438); A. M. HERBERT (*Phil. Mag.* [6] **4**, 202; *C.-B.* **1902** II, 628); G. GEHLHOFF (*Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 553; *C.-B.* **1908** I, 202). — CO, einerseits aus Diamant, andrerseits aus Graphit dargestellt, liefert genau dasselbe Spektrum. A. SCHUSTER u. F. ROSCOE (*Proc. Manchester Soc.* **19**, (1879) 46; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, 208; *J. B.* **1880**, 200

h) *Sonstige optische Eigenschaften.* — Ist vollkommen *durchdringbar* für chemische Strahlen. W. ALLEN MILLER (*Phil. Trans.* **1863**, 1; *J. Chem. Soc.* [2] **2**, (1864) 59; *J. B.* **1863**, 105). — *Lichtbrechende Kraft* = 1.157 (Luft = 1), chemisch brechende Kraft = 0.0826, bzw. (H = 1) = 17.6. FR. MOHR. — *Brechung* = 0.00089; Temperatureinfluß = 0.00367; 1000 $\times$ (μ_0—1) bei 0° und 760 mm = 0.3336. MASCART (*Compt. rend.* **78**, 617; *Pogg.* **153**, 149; *J. B.* **1874**, 148). — *Brechungsindex.* — Mittlerer: 1.000344; für C: 1.000301; für E: 1.000350; für G: 1.000391, CROULLEBOIS (*Compt. rend.* **67**, 692; *J. B.* **1868**, 122; *Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, 136; *J. B.* **1870**, 170); 1.0003350. J. KLEMENČIČ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, 712; *J. B.* **1885**, 227). — *Dispersion*: 0.0075. MASCART (*Compt. rend.* **78**, 679; *J. B.* **1874**, 150). Dispersionsvermögen: 0.2571. CROULLEBOIS. — Elektromagnetische *Drehung der Polarisationsebene* des Lichtes in CO bei 20° und unter Atmosphärendruck (bezogen auf CS_2 von gleicher Temp.): 0.000232. A. KUNDT u. W. C. RÖNTGEN (*Wied. Ann.* **10**, 257; *J. B.* **1880**, 178).

i) *Thermisches.* α) *Bildungswärme.* — Aus den Elementen: 30315 cal., J. THOMSEN (*Ber.* **6**, (1873) 1553; *J. B.* **1872**, 67); 26.1 Kal., BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **116**, 1333; *Ber.* **26**, *Ref.* 855; *C.-B.* **1893** II, 252). Aus Diamant: + 25700 cal.; aus amorphem Kohlenstoff: + 28700 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, 1240; *J. B* **1880**, 123; *Bull. soc. chim.* [2] **35**, 422; *Ber.* **14**, (1881) 1555). S. a. BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, 770 u. 852; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 561 u. 566; *J. B.* **1884**, 183). — Freie Bildungswärme: $A_{(c+o)} = 29059.9 + 1.176 \times T \times (2.74 - \lg T) + 0.00216 \times T^2 + 4.56 \times T \times \log [(p_{o2})^{1/2} : p_{co}]$. H. v. JÜPTNER (*Z. anorg. Chem.* **39**, 49; **40**, 61; *C.-B.* **1904** I, 1110; II, 392).

β) *Spezifische Wärme.* — Vgl. a. LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*, 406 u. 407). — Bei konstantem Drucke, bezogen auf gleiches Gew. H_2O, zwischen 23° und 99°: 0.2425; zwischen 26° und 198°: 0.2426. E. WIEDEMANN (*Pogg.* **157**, 1; *Phil. Mag.* [5] **2**, 81; *Arch. phys. nat.* **56**, 273; *J. B.* **1876**, 66). Bei konstantem Drucke und gleichem Gew.: 0.2479; bei gleichem Vol.: 0.2399. REGNAULT (*Compt. rend.* **36**, 676; *Ann. Min.* [5] **4**, (1853) 37; *Instit.* **20**, 129 u. 139; *Arch. phys. nat.* **23**, 65; *Phil. Mag.* [4] **5**, 473; *Pogg.* **89**, 335; *Dingl.* **128**, 285; *Ann.* **88**, 184; *Pharm. C.-B.* **1853**, 321; *J. B.* **1853**, 80). Bei gleichem Gew.: 0.2450; bei gleichem Vol.: 0.2370. REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, 701; *J. B.* **1863**, 83). S. a. VIEILLE (*Compt. rend.* **96**, 1218 u. 1358; *Ber.* **16**, 1357 u. 1358; *J. B.* **1883**, 138).

Verhältnis der beiden spez. Wärmen: 1.41, CAZIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, (1862) 206); bei 0°: 1.40320; bei 100°: 1.39465, A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **4**, 321; *J. B.* **1878**, 74); 1.401. A. LEDUC (*Compt. rend.* **127**, (1898) 659).

Spez. Wärme für ein Gemisch von CO und NO: 31.28 bis 40.06. BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, 545 u. 601; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 554; *J. B.* **1884**, 91).

γ) *Molekularwärme.* — Maximalwerte für die mittleren Molekularwärmen bei konstantem Vol.: bei 3100°: 6.30; bei 3600°: 7.30; bei 4400°: 8.10; bei gewöhnlicher Temp.: 4.8. VIEILLE (*Compt. rend.* **96**, 1218 u. 1358; *J. B.* **1883**, 139).

δ) *Lösungswärme.* — In saurer Lsg. von CuCl (14.015% CuCl, 18.64% HCl, 67.345% H_2O) für 28 g CO: im Mittel 11370 cal. H. HAMMERL (*Compt. rend.* **89**, 97; *Ber.* **12**, 2154; *J. B.* **1879**, 106).

ε) *Verbrennungswärme.* — Bei konstantem Vol.: 67.9 Kal., bei konstantem Drucke: 68.2 Kal., BERTHELOT u. MATIGNON (*Compt. rend.* **116**, 1333; *Ber.* **26**, *Ref.* 855; *C.-B.* **1893** II, 252); 69.9 Kal., DULONG (*Compt. rend.* **7**, (1838) 871); 52.5 Kal., GRASSI (*J. prakt. Chem.* **36**, (1845) 193); von 1 l CO mit O: 3057 cal., von 1 l O mit CO: 6114 cal., von 1 g O mit CO: 4255 cal., von 1 g CO mit O: 2431 cal., ANDREWS (*Phil. Mag.* [3] **32**, 321 u. 426; *Pogg.* **75**, (1848) 27 u. 244; *J. B.* **1847/48**, 48); für 1 g: 2403 cal., FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, 357; **36**, 5; *J. B.* **1852**, 17); CO,O: 66810 cal., CO,O,aq. 72690 cal., J. THOMSEN (*Ber.* **5**, 508; *C.-B.* **1872**, 577; *J. B.* **1872**, 67); 68300 cal., BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, 1240; *J. B.* **1880**, 123; *Bull. soc. chim.* [2] **35**, (1881) 422; *Ber.* **14**, (1881) 1555); bei konstantem Vol.: 68.4 Kal. D. LAGERLÖF (*J. prakt. Chem.* [2] **69**, (1904) 273 u. 513; **70**, (1904) 521; *C.-B.* **1905** I, 325). S. a. H. E. ARMSTRONG (*Phil. Mag.* [5] **23**, 73; *Ber.* **20**, *Ref.* 85; *J. B.* **1887**, 247); S. U. PICKERING (*Phil. Mag.* [5] **23**, 109; *Ber.* **20**, *Ref.* 85; *J. B.* **1887**, 247).

ζ) *Wärmeleitungsvermögen.* — 0.98, J. STEFAN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **72**, 69; *J. B.* **1875**, 55); 0.000510 (C.-G.-S.). A. WINKELMANN (*Pogg.* **156**, 497; *J. B.* **1875**, 56). Wärmeleitungsfähigkeit bei 0° ber. 0.0000430, gef. 0.0000499; bei 100° ber. 0.0000545. A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **4**, 321; *J. B.* **1878**, 76).

Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie: 1.996. E. C. C. BALY u. F. G. DONNAG (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 115; *C.-B.* **1902** II, 6). — Wert der chemischen Konstanten: 3.6. W. NERNST (*Götting. Nachr.* **1906**, 1; *C.-B.* **1906** II, 399).

k) *Verhalten beim Abkühlen unter Druck. Flüssiges und festes Kohlenoxyd.* — CO wird bei 2790 Atm. noch nicht zur Fl. verdichtet. NATTERER (*Ber. Wien. Akad.* **5**, (1850) 351; **7**, (1851) 557; **12**, (1854) 199; *Pharm. C.-B.* **1854**, 673; *J. B.* **1851**, 59; **1854**, 87). Es kann unter einfachen Verhältnissen nicht kondensiert werden. BERTHELOT (*Compt. rend.* **30**, 666; *Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 357; *Instit.* **18**, 169; *J. Pharm.* [3] **17**, 442; *Ann.* **76**, 131; *Pharm. C.-B.* **1850**, 491; *J. B.* **1850**, 63). — Kühlt man das Gas in einer Röhre durch SO_2 auf —29° unter ungefähr 300 Atm. ab, so bewahrt es noch den Gaszustand. Wenn man es dann aber plötzlich ausdehnt, so sieht man plötzlich einen intensiven Nebel durch die Verflüssigung entstehen. L. CAILLETET (*Compt. rend.* **85**, 1213 u. 1217; *J. B.* **1877**, 68; *Ber.* **12**, (1879) 274). Bei etwa —136° und unter etwa 150 Atm. verflüssigt sich CO noch nicht. Wird das Gas plötzlich von dem Drucke befreit, so sieht man in der Röhre ein Aufsieden einer Fl.; wird die Expansion nicht zu schnell vorgenommen, so verflüssigt sich CO vollständig. S. v. WROBLEWSKI u. K. OLSZEWSKI (*Monatsh.* **4**. 415; *J. prakt. Chem.* [2] **28**, 59; *Compt. rend.* **96**, 1140, 1225 u. 1226; *Chem. N.* **47**, 193; *Ber.* **16**, 1359; *J. B.* **1883**, 75; *Ann. Chim. Phys.* [6] **1**, 112; *J. B.* **1884**, 324).

Kritische Temp.: —139.5°, kritischer Druck: 35.5 Atm. K. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **99**, 706; *Ber.* **17**, *Ref.* 557; *J. B.* **1884**, 371; *Phil. Mag.* [5] **39**. 188; *C.-B.* **1895** I, 584; *Anz. Akad. Krakau* **1908**, 375; *C.-B.* **1908** II, 1328). — Sonst wird CO unter m Atm. bei t° flüssig:

m	25.7	23.4	21.5	20.4	18.1	16.1	14.8	6.3	4.6	1.0
t°	—145.3	—147.7	—148.8	—150.0	—152.0	—154.4	—155.7	—168.2	—172.6	—190.0

K. OLSZEWSKI (1884).

Flüssiges Kohlenoxyd ist farblos und durchsichtig, zeigt einen deutlichen Meniskus und verdampft sehr schnell. S. v. WROBLEWSKI u. K. OLSZEWSKI; K. OLSZEWSKI (*Phil. Mag.* [5] **39**, 188; *C.-B.* **1895** I, 584). Das fl. CO bleibt zwischen —139.5° und 190° durchsichtig und farblos. K. OLSZEWSKI.

Spezifisches Gewicht des fl. CO: D_4. nach BALY u. DORMAN (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 911) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Tabellen*, 254):

t°	—205.0	—204.5	—204.0	—203.5	—203.0	—202.5	—202.0	—201.5	—201.0	—200.5
D.	0.8558	0.8537	0.8516	0.8495	0.8474	0.8453	0.8432	0.8411	0.8390	0.8369
t°	—200.0	—199.5	—199.0	—198.5	—198.0	—197.5	—197.0	—196.5	—196.0	—195.5
D.	0.8348	0.8327	0.8306	0.8285	0.8264	0.8243	0.8222	0.8201	0.8180	0.8159
t°	—195.0	—194.5	—194.0	—193.5	—193.0	—192.5	—192.0	—191.5	—191.0	—190.5
D.	0.8138	0.8117	0.8096	0.8075	0.8054	0.8033	0.8012	0.7991	0.7970	0.7949
t°	—190.0	—189.5	—189.0	—188.5	—188.0	—187.5	—187.0	—186.5	—186.0	—185.5
D.	0.7929	0.7907	0.7886	0.7865	0.7844	0.7823	0.7802	0.7781	0.7760	0.7739
t°	—185.0	—184.5	—184.0							
D.	0.7718	0.7697	0.7676.							

Siedet bei —193°, S. v. WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **98**, 982; *Ber.* **17**, *Ref.* 248; *J. B.* **1884**, 198 u. 328); bei —190°, K. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **99**, 706; *Ber.* **17**, *Ref.* 557; *J. B.* **1884**, 371; *Phil. Mag.* [5] **39**, 188; *C.-B.* **1895** I, 584; *Anz. Akad. Krakau* **1908**, 375; *C.-B.* **1908** II, 1328); unter 735 mm Druck bei —190°, unter 40 mm Druck bei —201.6°, S. v. WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **100**, 979; *Ber.* **18**, *Ref.* 311; *J. B.* **1885**, 61); unter Atmosphärendruck bei —190°. S. v. WROBLEWSKI (*Monatsh.* **6**, 237; *Ber. Wien. Akad.* **90** [II] 667; *Ber.* **18**, *Ref.* 311; *J. B.* **1885**, 137). — Bei einem Gehalte von 6 % CO_2 liegt der Kp. bei —186°. S. v. WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **98**, 982; *Ber.* **17**, *Ref.* 248; *J. B.* **1884**, 198 u. 328).

Festes Kohlenoxyd: Wenn man fl. CO in der Luftleere verdunsten läßt, so sinkt die Temp. einige Grade unter —200°, S. v. WROBLEWSKI; das fl. CO erstarrt entweder zu einer schneeigen oder zu einer festen und undurchsichtigen M., je nachdem man die Luftleere schnell oder langsam herstellt. Erzeugt man sie so langsam, daß die Fl. nicht merklich ins Kochen gerät, so erhält man eine ganz durchscheinende feste Masse. Erhöht man den Druck wieder auf 1 Atm., so schmilzt das Prod. zu einer farblosen Flüssigkeit. K. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **99**, 706; *Ber.* **17**, *Ref.* 557; *J. B.* **1884**, 371). — Vor dem Erstarren wird das fl. CO zähe, dickflüssig und trübe. Bei einem Drucke von 10 bis 9 cm und bei ungefähr —199° erfolgt die Erstarrung dadurch, daß sich zuerst eine feste Kruste auf der Oberfläche der Fl. bildet. Dann wird die Kruste zerrissen, die ganze Fl. verspritzt und in einen Haufen von Kristallen verwandelt. Trennt man den Apparat jetzt von der Pumpe und läßt man das gasförmige CO ein, so schmelzen die Kristalle. S. v. WROBLEWSKI (*Monatsh.* **6**, 245; *Ber. Wien. Akad.* [II] **90**, 667; *Ber.* **18**, *Ref.* 311; *J. B.* **1885**, 141; *Compt. rend.* **100**, 979; *J. B.* **1885**, 142). Vgl. a. K. OLSZEWSKI (*Monatsh.* **6**, 495; *Ber.* **18**, *Ref.* 598; *J. B.* 1885, 146). — Unter 100 mm Druck erstarrt fl. CO bei —207°. K. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **100**, 350; *J. B.* **1885**, 144; *Phil. Mag.* [5] **39**, 188; *C.-B.* **1895** I, 584; *Anz. Akad. Krakau* **1908**, 375; *C.-B.* **1908** II, 1328). Bei durch weitere Druckerniedrigung erreichter Temp. von —211° war das CO vollständig in eine schneeige Masse verwandelt. Bei 4 mm Druck zeigte das Thermometer —220.5°. K. OLSZEWSKI (*Compt. rend.* **100**, 350; *J. B.* **1885**, 144). — Kristallisiertes CO zeigt dendritische Formen. A. LIVERSIDGE (*Chem. N.* **77**, 216; *C.-B.* **1898** II, 83).

l) *Dampfspannung.* — Spannkraft des gesättigten Dampfes (in Atm.) nach S. v. WROBLEWSKI (*Monatsh.* **6**, 236; *J. B.* **1885**, 139):

t^0	−141.26	−141.53	−142.1	−142.62	−143.2	−143.55	−143.87	−144.47	−145.17
Atm.	34.42	33.67	32.97	32.00	31.31	30.63	29.99	29.27	28.09
t^0	−145.55	−146.08	−146.53	−147.50	−147.73	−148.25	−148.63	−149.1	−149.25
Atm.	27.42	26.55	25.12	24.1	23.58	22.97	22.38	21.92	21.6
t^0	−149.63	−150.03	−150.38	−151.15	−151.29	−151.6	−151.95	−154.73	−154.84
Atm.	20.84	20.48	19.98	19.74	19.39	18.91	18.6	16.21	16.12
t^0	−155.10	−155.35	−155.80	−156.31	−156.58	−156 78	−157.43	−157.96	−158.23
Atm.	15.87	15.70	15.54	15.19	14.83	14.65	14.38	13.95	13.47
t^0	−159.15	−159.7							
Atm.	13.14	12.80.							

t^0	−190	−197.5	−198.4	−198.5	−198.75	−198.83	−201.5	−201.6
Spannkraft in cm	73.5	16.0	14.0	12.0	11.2	10.0	6.0	4.0

S. a. E. C. C. BALY u. F. G. DONNAN (*J. Chem. Soc.* **81**, 907; *C.-B.* **1902** II, 420); H. HAPPEL (*Physikal. Z.* **8**, 204; *C.-B.* **1907** I, 1375).

m) *Magnetische und elektrische Eigenschaften.* — Diamagnetisch. FARADAY (*Phil. Mag.* [3] **51**, 401; *Pogg.* **73**, (1848) 276; *J. B.* **1847/48**, 250); PLÜCKER (*Pogg.* **73**, (1848) 571 u. 579; *J. B.* **1847/48**, 250). Magnetisch indifferent. FARADAY (*Phil. Trans.* **1851** I, 7 u. 45; *Pogg. Erg.* **3**, 73 u. 135; *Ann.* **80**, 180; *J. B.* **1851**, 251). — *Dielektrizitätskonstante:* $\sqrt{D}$: 1.000345, L. BOLTZMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **69**, 795; *J. B.* **1874**, 143); 1.000347. J. KLEMENČIČ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, 712; *J. B.* **1885**, 227). — *Kathodengefälle:* G. GEHLHOFF (*Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 553; *C.-B.* **1908** I, 202). — *Elektromotorische Kraft:* V. HOEPER (*Z. anorg. Chem.* **20**, 419; *C.-B.* **1899** II, 3). — *Kohlengaselement:* W. BORCHERS (*Z. Elektrochem.* **4**, 42; *C.-B.* **1897** II, 786). Generatorgas- und Kohlenelement: F. HABER u. A. MOSER (*Z. Elektrochem.* **11**, 593; *C.-B.* **1905** II, 1003); F. HABER (*Thermodynamik techn. Gas-Rkk., München,* **1905**). — Wird durch den elektrischen *Funken* z. T. in C und CO_2 zersetzt, doch bleibt diese Rk. immer nur auf einige Tausendstel beschränkt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *J. B.* **1883**, 332). Wird durch den Induktionsfunken langsam in C und CO_2 zerlegt, vollständig aber nur dann, wenn das CO_2 in dem Maße, in dem es gebildet wird, durch KOH beseitigt wird. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Wird durch den Funken langsam dadurch zersetzt, daß sich O mit der Kathode verbindet. PLÜCKER (*Pogg.* **105**, 67; *J. B.* **1858**, 23). Der Induktionsfunken ist auf trockenes CO ohne Wirkung. H. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann.* **113**, 129; *Chem. Soc. Quart. J.* **12**, 273; *J. prakt. Chem.* **80**, 317; *C.-B.* **1860**, 374; *Z. Chem.* **1860**, 267; *Répert. Chim. appl.* **2**, 241; *J. B.* **1860**, 28). Wird unter vermindertem Drucke durch den Funken auch bei länger dauernder Einw. nicht verändert. J. N. COLLIE (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 168; *J. Chem. Soc.* **79**, 1063; *C.-B.* **1901** II, 392, 573). — Verhalten des elektrischen *Flammenbogens* in CO: A. GRAU u. F. RUSS (*Z. Elektrochem.* **13**, 345; *C.-B.* **1907** II, 506).

Unter dem Einflusse *dunkler* elektrischer *Entladungen* erleidet CO unter B. eines zusammenhängenden broncefarbigen, in W. anscheinend l. Beschlages auf der Platinanode eine Zusammenziehung bis auf $^1/_3$ seines Vol., die durch elektrische Funken oder durch Erhitzen größtenteils wieder aufgehoben wird. Das nach der Zusammenziehung zurückbleibende Gas bestand aus CO, CO_2 und O. (Vgl. a. S. 548.) TAIT u. ANDRENS (*Pogg.* **112**, 272; *J. B.* **1861**, 101).

n) *Löslichkeit, Absorption und Okklusion.* — *Löslichkeit in Wasser:* 1 Vol. H_2O nimmt bei t^0: $0.032874 - 0.00081632 \times t + 0.000016421 \times t^2$ Vol. CO auf. Es löst

bei	0°	5°	10°	15°	20°
Vol. CO	0.032874	0.029203	0.026353	0.024324	0.023116.

BUNSEN u. PAULI (*Ann.* **93**, 1; *Phil. Mag.* [4] **9**, 116 u. 181; *Pharm. C.-B.* **1855**, 145; *Ann. Chim. Phys.* [3] **43**, 496; *Arch. phys. nat.* **28**, 235; *J. B.* **1855**, 280). — Löslichkeit in W. nach

L. W. Winkler (*Z. physik. Chem.* **9**, 171; *C.-B.* **1892** I, 583; *Ber.* **34**, 1408; *C.-B.* **1901** II, 4) bei Landolt-Börnstein (*Tabellen*, 601):

t°	Absorptions-koeffizient	100 g W. lösen g CO	t°	Absorptions-koeffizient	100 g W. lösen g CO
0	0.03537	0.004397	20	0.02319	0.002789
1	0.03455	0.004293	21	0.02281	0.002789
2	0.03375	0.004192	22	0.02244	0.002739
3	0.03297	0.004092	23	0.02208	0.002691
4	0.03222	0.003997	24	0.02174	0.002647
5	0.03149	0.003904	25	0.02142	0.002603
6	0.03078	0.003814	26	0.02110	0.002560
7	0.03009	0.003726	27	0.02080	0.002519
8	0.02942	0.003641	28	0.02051	0.002479
9	0.02878	0.003560	29	0.02024	0.002442
10	0.02816	0.003481	30	0.01998	0.002405
11	0.02757	0.003416	35	0.01877	0.002331
12	0.02701	0.003333	40	0.01775	0.002076
13	0.02646	0.003260	45	0.01690	0.001934
14	0.02593	0.003188	50	0.01615	0.001797
15	0.02543	0.003130	60	0.01488	0.001521
16	0.02494	0.003065	70	0.01440	0.001276
17	0.02448	0.003007	80	0.01430	0.000981
18	0.02402	0.002943	90	0.01420	0.000568
19	0.02360	0.002893	100	0.01410	0.000000

Absorptionskoeffizient für Wasser: 0.0329, K. Angström (*Wied. Ann.* **15**, 297; *J. B.* **1882**, 35), 0.0231 (bei 20°), St. Gniewasz u. Al. Walfisz (*Z. physik. Chem.* **1**, 70; *J. B.* **1887**, 100), 0.2337 (bei 19°). G. Hüfner (*Du Bois-Reymonds Arch.* **1895**, 209; *C.-B.* **1895** II, 308). S. a. E. Wiedemann (*Wied. Ann.* **17**, 349; *J. B.* **1882**, 72). — Volumzunahme des W. durch Absorption der Volumeinheit CO: 0.00127; Volumzunahme des W.: 0.0000418. — Gasvolumen, welches von ursprünglich einer Atm. in dem der Volumzunahme entsprechenden Vol. enthalten ist: 787; Druck, welcher nötig ist, um das Gas vom Vol. 1 zu dem Vol. 0.00127 zu verdichten: 3200; Wert bei einem Drucke von 2500 Atm.: 710. K. Angström.

Löslichkeit in Alkohol: 1 Vol. A. absorbiert zwischen 0° und 25° 0.20443 Vol. Kohlenoxyd. Bunsen u. Carius (*Ann.* **94**, 129; *Pharm. C.-B.* **1855**, 433; *J. B.* **1855**, 280). — A. löst sieben- bis achtmal mehr CO auf als Wasser. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 463; *Répert. Chim. appl.* **3**, 392; *J. Pharm.* [3] **39**, 440; *J. B.* **1861**, 107). — Löslichkeit in *Alkohol-Wassergemischen* nach O. Lubarsch (*Wied. Ann.* **37**, 524; *Ber.* **22**, *Ref.* 721; *C.-B.* **1889** II, 277):

Gewichts-% A.:	0.00	9.09	16.67	23.08	28.57	33.33	50.00
Löslichkeit:	2.41	1.87	1.75	1.68	1.50	1.94	3.20.

L. in Anilin, M. Loeb (*J. Chem. Soc.* **53**, 812; *J. B.* **1888**, 2521) und in Petroleum. Absorptionskoeffizient für dieses: 0.123 bei 20°, 0.134 bei 17°. St. Gniewasz u. Al. Walfisz.

Löslichkeit in den Lsgg. von Naphtalin, Phenanthren, α- und β-Naphtol, Nitrobenzol und Anilin in Bzl., sowie von Naphtalin, Phenanthren, Nitrobenzol, Anilin und α-Naphtol in Toluol, ferner von Naphthalin, Phenanthren, β-Naphtol, Nitrobenzol und Anilin in Aceton, von Nitrobenzol und Anilin in Essigsäure, von Glyzerin in CH_3OH, von Aceton in Chloroform, von Aceton in CS_2, von Bzl. in C_2H_5OH, von Chloroform in CH_3OH, von Essigsäure in Bzl., Toluol und Chloroform, und von Äthylenchlorid in CS_2: F. W. Skirrow (*Z. physik. Chem.* **41**, 139; *C.-B.* **1902** II, 422). — Kryoskopische Untersuchungen über die Löslichkeit von CO in W., H.COOH, CH_3.COOH, C_6H_6, $C_6H_5.NO_2$, Acetophenon, C_6H_5OH, p-Xylol, $C_2H_4Br_2$ und Bromoform: P. Falciola (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 324; *C.-B.* **1908** II, 1802).

Wird von Holzkohle *absorbiert*. 1 Vol. Holzkohle absorbiert bei gewöhnlicher Temp. 21.2 Vol. (reduziert auf 0° und 760 mm), J. Hunter (*Phil. Mag.* [4] **29**, 116; *Z. Chem.* [2] **1**, 318; *J. B.* **1865**, 44); 6.03 Vol., R. Angus Smith (*Chem. N.* **18**, 121; *J. B.* **1868**, 46); 6 Vol., R. Angus Smith (*Chem. N.* **39**, 77; *Proc. Roy. Soc.* **28**, 322; *J. B.* **1879**, 71). 1 ccm Holzkohle absorbiert bei 0° 21 ccm, bei —185° 190 ccm CO; die. Wärmeentwicklung beträgt 27.5 cal. J. Dewar (*Compt. rend.* **139**, 261; *C.-B.* **1904** II, 638)

Vgl. a. E. Blumtritt (*J. prakt. Chem.* **98**, 418; *C.-B.* **1866**, 689 u. 705; *Arch. Pharm.* [2] **130**, 1; *Z. Chem.* [2] **3**, (1867) 53; *J. B.* **1866**, 54); Reichardt (*J. prakt. Chem.* **98**, 458; *C.-B.* **1866**, 753 u. 769; *J. B.* **1866**, 54). — Fe absorbiert bei dunkler Rotglut 4.15 Vol. CO, das durch Glühen im luftverdünnten Raume daraus wieder entfernt werden kann. Eisendraht gab beim Erhitzen in der Luftleere sein 12.5-faches Vol., größtenteils aus CO bestehendes Gas ab. (S. a. Vorkommen, S. 549.) Graham (*Phil. Mag.* [2] **32**, 503; *J. B.* **1866**, 50). Geschmolzenes Gußeisen absorbiert oder löst CO nicht. Das schöne Funkensprühen des im Leuchtgas-O-Gebläse geschmolzenen Metalls liegt nur an der B. des CO, welche durch die Einw. des Fe_2O_3 auf die Kohle des Gußeisens stattfindet. Caron (*Ber.* **3**, (1870) 246). Wird durch Cu, das unter Holzkohle geschmolzen ist, nicht absorbiert. A. Matthiessen u. W. J. Russel (*Phil. Mag.* [4] **23**, 81; *Pogg.* **105**, 637; *Dingl.* **144**, 438; *J. B.* **1862**, 647). Schmelzendes Cu nimmt etwas CO auf und gibt es beim Erkalten wieder ab. Caron (*Compt. rend.* **63**, 1129; *Instit.* **34**, 410; *J. prakt. Chem.* **100**, 197; *Dingl.* **183**, 384; *Z. Chem.* [2] **3**, (1867), 91; *J. B.* **1866**, 252). Vgl. a. ds. Hdb. V, **1**, 656. Aus Ag_2O reduziertes gefrittetes Ag nahm 0.15 Vol., Au 0.29 Vol. CO auf. Graham. Absorptionskoeffizient für Pt: 9.42. D. Tommasi (*Ber.* **11**, 811; *J. B.* **1878**, 9).

Die Lsg. von CuCl in HCl absorbiert schnell und unter schwacher Temperaturerhöhung viel CO; die Lsg. in NH_3 absorbiert bei gleichem Gehalte an Cu ebenso viel CO, und die Lsg. bläut sich nachher noch an der Luft unter Absorption von O. Die mit CO gesättigte Lsg. kann mit viel W. versetzt werden, ohne daß sich CuCl oder Gas ausscheidet. Beim Kochen und in der Luftleere entweicht CO. Die Lsgg. anderer Cuprosalze absorbieren ebenfalls. F. Leblanc (*Compt. rend.* **30**, 483; *Instit.* **18**, (1850) 129; *Pogg.* **82**, (1851) 142; *J. prakt. Chem.* **50**, 239; *Pharm. C.-B.* **1850**, 347; *J. B.* **1850**, 253). Näheres s. ds. Hdb. V, **1**, 735, 911 u. 1033. — Weitere Literatur s. S. 585.

Wird durch die Haut absorbiert. Schwenkenbecher (*Arch. Anat. Physiol.* **1904**, 121; *C.-B.* **1904** I, 1020). — Wird durch Blut absorbiert. (Näheres s. S. 583 u. 584.)

Löslichkeit in Hämoglobinlösungen nach G. Hüfner (*Du Bois-Reymonds Arch.* **1895**, 209; *C.-B.* **1895** II, 308):

t^0	Gasdruck	Absorbiertes Gasvol. bei 0° u. 760 mm	Vol. der Lsg.	Absorptionskoeffizient bei t^0	Konz. der Lsgg.
19.50	629.20	3.6413	205.59	0.02138	Körperchen von 200 ccm Blut in 600 ccm gelöst
19.53	586.04	3.5096		0.02182	
19.64	655.00	3.6238		0.02044	
19.70	617.92	3.3752		0.02018	
20.25	649.86	4.0280		0.02290	Körperchen von 200 ccm Blut, in 1200 ccm gelöst
20.24	624.70	3.7483		0.02217	

Der Absorptionskoeffizient für die Hämoglobinlösungen ist also geringer als der für reines Wasser. G. Hüfner. — 100 ccm Hundeblut absorbieren aus

Mischungen von CO mit Luft	1/1000	1/2000	1/4000	1/6000	1/12000	1/15000	1/30000	1/60000
in 1 Stunde ccm CO	8.0	4.1	3	1.6	—	0.59	0.44	0.22
in 2 Stunden ccm CO	10.0	7.8	4.2	3.1	1.63	1.18	0.88	0.45

Aus der Mischung 1/1000 wurden von 100 ccm Blut absorbiert in 3 Stunden: 18.3 ccm, in 4 Stunden 17.4 ccm, in 5 Stunden 16.8 ccm CO. Bei einem Gemenge 1/15000 absorbiert das Hundeblut das CO mit einer gewissen Energie; in 2 Stunden war der fünfte Teil des Vol. des CO, das durch die Lungen zirkuliert war, absorbiert. Bei Gemengen zwischen 1/6000 und 1/60000 sind die gebundenen Vol. CO genau der Zeit proportional. N. Gréhant (*Compt. rend.* **125**, (1897) 735; *C.-B.* **1898** I, 68). — Geschwindigkeit der Absorption durch Hundeblut: N. Gréhant (*Compt. rend.* **70**, 1182; *J. B.* **1870**, 905; *Compt. rend. Soc. de Biologie* **1892**, 163; *C.-B. Physiol.* **6**, 414; *C.-B.* **1892** II, 873; *Compt. rend.* **118**, 594; *C.-B.* **1894** I, 829).

Okklusion von CO durch Pt und Palladium: A. BERLINER (*Wied. Ann.* **35**, 791; *J. B.* **1888**, 44). — Die nach einer Explosion mit CO imprägnierte Erde hält das Gas nicht auf Grund einer spez. Wirkung zurück. BERTHELOT (*Compt. rend.* **111**, 469; *Ber.* **23**, *Ref.* 680; *C.-B.* **1890** II, 922; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 133; *C.-B.* **1891** II, 674).

F. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zerfällt schon bei lebhafter Rotglut teilweise nach: $2CO = C + CO_2$, selbst bei Ggw. von überschüssiger Kohle. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Wird bei Weißglut in C und CO_2 zers., aber diese Rk. bleibt immer nur auf einige Tausendstel beschränkt. Sie beginnt schon bei lebhafter Rotglut, ja schon bei der Erweichungstemperatur des Glases. C setzt sich an der Stelle ab, an der das Porzellanrohr aus dem Ofen ragt. Noch besser zeigt sich diese Zers., wenn man Bimssteinstücke in diese Region der Röhre bringt. Eine Spur von CO_2 läßt sich gleichzeitig in dem austretenden Gase nachweisen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *J. B.* **1883**, 332). CO ist bei 1200° noch unverändert, bei 1690° aber partiell in C und CO_2 zersetzt. C. LANGER u. VICTOR MEYER (*Pyrochemische Untersuchungen, Braunschweig* **1885**; *Ber.* **18**, (1885) *Ref.* 134). CO gibt nicht allein bei Weißglut, sondern auch schon bei dunkler Rotglut Spuren von CO_2 und einen leichten Anflug von Kohle. Der Beginn einer Veränderung bei niedriger Temp. steht im Gegensatz zu der großen Beständigkeit bei höherer Temp. Da die Veränderung des CO bei dunkler Rotglut keiner ungewöhnlichen Änderung in den spez. Wärmen bei niederer Temp. entspricht, so kann sie nur durch B. kleiner Mengen von kondensierten Verbb. erklärt werden, die unter Rotglut bestehen können und sich darüber weiter zers. BERTHELOT (*Compt. rend.* **110**, 609; *Ber.* **23**, *Ref.* 315; *C.-B.* **1890** I, 851). — CO ist noch bei den höchsten Tempp. beständig, oder seine Zers. ist nicht merkbarer als bei niedrigen. Bei den letzteren, nämlich bei Hellrotglut und bei dunkler Rotglut, zeigt sich die Zers. begleitet von einem Absatz von C. Handelte es sich dabei um eine einfache Dissoziation nach: $2CO = CO_2 + C$, so ist es schwer begreiflich, warum dieselbe, wenn sie schon bei 600° bis 700° bemerkbar wird, statt mit der Temp., wie alle diese Erscheinungen, zu wachsen, bis zu etwa 3000° bis 4000° so außerordentlich schwach bleibt. Unterwirft man CO Tempp. von Hellrotglut bis zu 500°, so ist die Menge des erhaltenen CO_2 überall fast dieselbe. Während aber bei Hell- und bei Dunkelrotglut sich ein deutlicher Ring von C absetzt, beobachtet man bei 500° bis 550° nicht die geringste Spur davon. Dieser Vers. schließt den Gedanken an eine direkte Dissoziation des CO aus. Das entstehende CO_2 ist vielmehr das Prod. einer molekularen Kondensation unter gleichzeitiger Spaltung des kondensierten Mol., wobei ein bei 500° beständiges, bei höherer Temp. sich unter Abscheidung von C zersetzendes Prod., z. B. nach: $5C_2O_2 = C_8O_6 + C_2O_4$ (s. S. 548), entsteht. Offenbar erfährt das CO, als Anhydrid der Ameisensäure, eine Polymerisation. BERTHELOT (*Compt. rend.* **112**, 594; *Ber.* **24**, *Ref.* 348; *C.-B.* **1891** I, 779; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 126; *C.-B.* **1891** II, 645). — Bei 500° bildet sich in CO, ohne daß freier C auftritt, CO_2. Es erfolgt wahrscheinlich die B. eines Kohlensuboxydes, welches durch Zerfall eines Polymerisationsprodukts von CO entsteht. (S. a. S. 548.) BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 170; *C.-B.* **1898** II, 258). CO bleibt, in Quarzgefäßen auf 1000° erhitzt und dann schnell abgekühlt, fast völlig unverändert. Es scheidet sich nur sehr wenig C ab. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, 905; *C.-B.* **1905** I, 1354). Die Dissoziation beginnt zwischen 570° und 580°. Sie bleibt, auch bei höheren Tempp., bei Ggw. einer Spur von Wasserdampf aus. H. C. WOLTERECK (*Compt. rend.* **147**, 460; *C.-B.* **1908** II, 1090).

Die starke Wärmetönung: $CO = C + CO_2 \ldots +39000$ cal. bedingt, daß das Gleichgewicht zwischen C und seinen beiden gasförmigen Oxyden stark von der Temp. abhängig ist und sich bei deren Zunahme immer zugunsten des CO verschiebt. Der Zerfall des CO in C und CO_2 geht Hand in Hand mit einer Verringerung des Gasvolumens, bzw. bei Gleichhaltung des Vol. mit einer Abnahme des Gasdruckes, gleiche Temp. vorausgesetzt. Fe, Ni und Co begünstigen, besonders in fein verteiltem Zustand (Träger: gereinigter Bimsstein), die Spaltung außerordentlich. Fe_2O_3, NiO und CoO oxydieren CO, spalten es aber nicht. Die Rk. ist unter Anwendung von Ni und Co bei 445° bimolekular ($2CO = C + CO_2$), bei den niedrigeren Tempp. sonderbarerweise monomolekular (z. B. nach: $CO = C + O$ und nach: $CO + O = CO_2$). Der Dissoziation des CO in seine Elemente würde also ein Oxydationsvorgang folgen. Spielt sich der letztere, wie bei dem O im Entstehungszustande zu erwarten ist, mit sehr

großer, die Dissoziationsgeschwindigkeit übertreffender Geschwindigkeit ab, so ist die Rk. monomolekular; steigt bei höherer Temp. die Geschwindigkeit des Dissoziationsvorganges verhältnismäßig mehr an als die des Oxydationsprozesses, so fallen schließlich die Vorgänge zeitlich zusammen, und man erhält den Eindruck einer bimolekularen Rk. Ganz anders hört bei Ggw. von Fe die Druckänderung nicht auf, solange noch Gas vorhanden ist; die gesamte Menge wird in festen C übergeführt, während natürlich die B. eines Eisenoxydes nebenhergeht. Der Vorgang darf nicht durch: $2Fe + 3CO = Fe_2O_3 + 3C$ zum Ausdruck gebracht werden, denn solange noch Gas vorhanden ist, hat man neben dem CO immer eine bestimmte Menge von CO_2. Vielmehr scheint bei großem Überschuß an Fe (genau wie bei Ggw. von Ni) das CO zuerst in C und CO_2 zu zerfallen und dieser Prozeß sich so lange fortzusetzen, bis der Partialdruck des CO_2 einen solchen Wert erreicht hat, daß es das Fe oxydieren kann, CO und CO_2 mit Fe und Fe_2O_3 im Gleichgewichte sind. Wird die Konz. des CO_2 durch weitere Spaltung des CO um einen ganz kleinen Betrag vergrößert, so fängt Fe an, sich an der Rk. zu beteiligen und CO_2 zu CO zu reduzieren, das nun seinerseits in Ggw. der großen Katalysatormengen wieder gespalten werden kann. Dieses Spiel setzt sich fort, bis die gasförmige Phase schließlich vollständig in C übergeführt ist. Solange aber noch etwas Gas vorhanden ist, ist es gleichgültig, wie seine Gesamtkonzentration ist, denn der Vorgang: $2Fe + 3CO_2 = Fe_2O_3 + 3CO$ verläuft ohne Änderung des Vol. Diese eigenartigen Verhältnisse treten am deutlichsten bei der Temp. des sd. S (445°) zutage. Kleine Mengen von Wasserdampf beschleunigen die Rk.; auch geringe Mengen von Hg scheinen die katalytischen Wirkungen des Fe wesentlich zu erhöhen. Auch bei Ggw. von Fe besteht bei der höheren Temp. eine andere Ordnung der Rk. als bei der niederen, doch steht im allgemeinen die Wirksamkeit des Fe hinter der des Ni zurück, und die bimolekulare Rk. tritt erst bei 508° ein. R. Schenck u. F. Zimmermann (*Ber.* **36**, 1231; *C.-B.* **1903** I, 1169). S. a. R. Schenck (*Ber.* **36**, 3663; *C.-B.* **1903** II, 1350). — Die bei Ggw. von fein verteiltem Ni vor sich gehende Rk.: $2CO = CO_2 + C$ ist bei 256°, 310°, 340° und 445° monomolekular. Die Nachrechnung der Zahlen von Schenck u. Zimmermann ergibt keine Konstanz für eine Rk. zweiter Ordnung. Bei 445° ist die Rk. schon deutlich umkehrbar. Der monomolekulare Verlauf der Rk. ist wohl so zu erklären, daß zuerst ein Zerfall des CO in C und O langsam eintritt, und daß dann momentan aus O und CO Kohlendioxyd entsteht. A. Smits u. L. K. Wolff (*Z. physik. Chem.* **55**, 199; *C.-B.* **1903** II, 987). — Die Zers. des CO durch Fe, Ni und Co läßt sich am ungezwungensten durch eine unbegrenzte Aufeinanderfolge der beiden Rkk.: $M + CO = MO + C$ und: $MO + CO = M + CO_2$ erklären. Bei Fe ist diese intermediäre B. von Metalloxyd direkt wahrnehmbar, bei Ni und Co dagegen nicht, weil hier die Reduktion des Metalloxyds durch das CO bereits bei einer niedrigeren Temp. beginnt als die Reduktion des CO durch das Metall. P. Sabatier u. J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 294; *C.-B.* **1903** I, 1247). — Ist a die Konstante, welche das Gleichgewicht zwischen CO, C und CO_2, b die Konstante, welche das Gleichgewicht zwischen CO_2, FeO und CO regelt, so ist $p_{CO} = \frac{a}{b}$, der Gesamtdruck $= a \cdot \frac{1+b}{b^2}$. Jeder Temp. entspricht ein bestimmter Partialdruck und ein bestimmter Gesamtdruck von $CO + CO_2$. Reduktion von FeO bei Ggw. von C + CO findet im Hochofen nur statt, wenn $p_{CO} + p_{CO_2}$ kleiner ist als der Druck des totalen Gleichgewichts. Ist er größer, so erfolgt Reoxydation und Ausscheidung von C, welche zu schweren Betriebsstörungen Veranlassung gibt. Druck des totalen Gleichgewichts bei der Einw. von Fe auf CO:

t°	469	600	703	719
Gleichgewichtsdruck in mm	10.9	65.0	308	395.8

Druck des totalen Gleichgewichtes bei Erhitzen von C und FeO:

t°	468	540	620	669	728	778	780
Gleichgewichtsdruck in mm	10.3	30.0	81.5	169.2	438.4	750.0	780.0

Da Mn weit leichter oxydabel ist als Fe, wird es durch an CO_2 weit ärmere Gemische oxydiert. Der Druck des totalen Gleichgewichts ist beim Mn viel tiefer (1200°: 10 mm, 1229°: 15.3 mm) als beim Fe. Bei Verwendung des durch Spaltung von CO erhaltenen C erreicht der Reaktionsgasdruck, wenn man FeO reduziert, bei etwa 775° den Atmosphärendruck; bei tieferen Tempp. muß man $CO + CO_2$ durch indifferente Gase verdünnen, wie es im Hochofen durch den N der Gebläseluft geschieht. Der Gleichgewichtsdruck im Hochofen kann mithin 250 mm nicht überschreiten; die Reduktion des FeO erfolgt daher bei allen Tempp. oberhalb 695°. In Ggw. von Mn enthaltendem Fe liegt die Reduktionsgrenze höher als 695°. Sinkt die Temp. im Hochofen, so geht der Gleichgewichtsdruck herunter, und es

erfolgt neben Ausscheidung von C Reoxydation. R. SCHENCK u. W. HELLER (*Ber.* **38**, 2132; *C.-B.* **1905** II, 191). S. a. F. ZIMMERMANN (*St. u. Eisen* **25**, 758; *C.-B.* **1905** II, 331); A. SMITS (*Ber.* **38**, (1905) 4027; *C.-B.* **1906** I, 433); M. BODENSTEIN u. COLIN G. FINK (*Z. physik. Chem.* **60**, 46; *C.-B.* **1907** II, 2019). — Vgl. a. S. 570 und ds. Handb. IV, 2 unter „Eisen".

Die *Abkühlungsgeschwindigkeit* des CO zwischen 1800° und 300° wird durch die Formel $v = k\,\overline{w}_0^{-0.75}(\varepsilon^2 - 200\varepsilon)$ ausgedrückt. ($\overline{w}_0$ = Gasdruck nach der Rückkehr zur Temp. der Umgebung; ε veränderlicher Überschuß der Gastemperatur über diese; k = ein von $\overline{w}_0$ und ε unabhängiger Koeffizient, welcher für den benutzten eisernen Zylinder von 0.17 m Höhe und 0.17 m Durchmesser 0.00003381 war.) MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **93**, 962; *J. B.* **1881**, 1087).

b) *Gegen Elemente.* α) *Gegen Wasserstoff.* — Die Entflammbarkeit von Gemischen des CO mit H ist so, daß, wenn n und n' die Verhältniszahlen der Gase untereinander und N und N' die Entflammbarkeitsgrenzen jedes der Gase bedeuten, $\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1$ ist. H. LE CHATELIER u. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **126**, 1344; *C.-B.* **1898** II, 83). Gemische von CO und H geben bei der Entflammung nicht die leiseste Andeutung einer Reaktion. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1536; *Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 450; *C.-B.* **1908** I, 439). — CO und H geben beim Anzünden des Gemisches kein C_2H_2, durch den Induktionsfunken nur dann (nach mehrstündiger Einw.) nachweisbare Spuren von C_2H_2, wenn man zugleich feuchtes KOH in das Eudiometerrohr bringt, um das gebildete CO_2 und H_2O zu absorbieren. BERTHELOT (*Compt. rend.* **72**, 94; *Instit.* **34**, 19; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, 91, 95 u. 169; *Ann.* **138**, 241; **140**, 183; *J. prakt. Chem.* **98**, 43; *Z. Chem.* [2] **2**, 159, 189 u. 252; *C.-B.* **1866**, 151, 623 u. 859; *Dingl.* **181**, 301; *J. B.* **1866**, 507). Unter der Einw. des Induktionsfunkens entstehen bei gleichzeitiger Volumenverminderung CH_4 und CO_2, sowie wahrscheinlich (nach $H_2 + CO_2 = H.COOH$) kleine Tröpfchen von Ameisensäure. Ihre wss. Lsg. reagiert stark sauer und reduziert alkal. Lsgg. von $AuCl_3$ sowie ammoniakalische Lsgg. von Silbersalzen. B. C. BRODIE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, 245; *Ann.* **169**, 270; *Chem. N.* **27**, 187; *Am. Chemist* **4**, 65; *Pharm. J. Trans.* [3] **3**, 884; *J. B.* **1873**, 307 u. 525). Der elektrische Strom gibt neben wenig C_2H_6 ein Kondensationsprodukt $n(C_4H_6O_3)$. BERTHELOT (*Compt. rend.* **82**, 1283 u. 1357; **83**, 677 u. 933; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 58 u. 98; *J. B.* **1876**, 305). Im Ozonisator entsteht aus gleichen Vol. H und CO Formaldehyd nach $CO + H_2 = H.CHO$. Der Ozonisator hatte 2 bis 3 mm Wandentfernung. Das Gasgemisch verminderte bei Verwendung einer starken RUHMKORFF'schen Spule sein Vol. innerhalb drei Stunden bis zur Hälfte einer Atm. Das Gasvolumen wurde dann noch weiter bis zum völligen Verschwinden kontrahiert, indem Tröpfchen einer dicken Fl. entstanden. S. M. LOSANITSCH u. M. Z. JOVITSCHITSCH (*Ber.* **30**, 136; *C.-B.* **1897** I, 354). Auch unter Anwendung eines Ozonisators von 7 mm Wandentfernung findet die gleiche Rk. statt. A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **34**, 269; *C.-B.* **1897** II, 1044). CO kondensiert sich bei Ggw. von überschüssigem H durch dunkle elektrische Entladungen zu Kohlehydraten nach: $n(CO + H_2) = C_nH_{2n}O_n - mH_2O$. Fehlt H zum Teil, so erhält man an O reichere Prodd. Setzt man den Mischungen von CO und H noch N zu, so gewinnt man, wenn CO nicht im Überschusse vorhanden ist, sehr stickstoffreiche Verbb. der Formel $(COH_3N)_n$ oder $(COH_3)_n - mH_2O$. Die Formeln dieser Verbb. entsprechen denen der Harnstoff- oder Xanthinreihe. Wenn sich im Verlaufe der Rk. freies H_2O bildet, so wird auch $(NH_4)NO_2$, das normale Prod. der Fixierung von N durch H_2O, erhalten. BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, 609; *C.-B.* **1898** I, 777). 1 Vol. CO und 2 Vol. H vereinigen sich in einem gewöhnlichen BERTHELOT'schen Ozonisator nach 5 Stunden zu einem kristallisierten in W. l. Zucker. Bei der Rk. wurde B. von H.CHO und CH_3OH (wahrscheinlich nach: $CO + H_2 = H.CHO$ und: $CO + 2H_2 = CH_3OH$) beobachtet. A. SLOSSE (*Bull. Acad. Belg.* **35**, 547; *C.-B.* **1898** II, 421). Bei Ggw. von W. entstehen aus CO und H durch Effluvien nur H.CHO und H.COOH und, trotz der Ggw.

des H, auch CO_2 in ganz beträchtlicher Menge durch die Zers. des W. durch CO. Bei dieser Kombination tritt der H.CHO gegenüber der H.COOH sehr in den Vordergrund, ein Zeichen dafür, daß die Vereinigung des CO mit H unter diesen Bedingungen schneller verläuft als mit Wasser. W. Löb (*Z. Elektrochem.* **11**, 750; *C.-B.* **1905** II, 1609). — Beim Überleiten eines Gemenges von CO und H über erhitztes reduziertes Ni beginnt die Rk. bei 190° bis 200° und verläuft bei 250° glatt nach: $CO + H_6 = CH_4 + H_2O$ .. +51.1 Kal. Das Ni wird nicht merklich bei der Rk. verändert und kann lange gebraucht werden. P. Sabatier u. J. B. Senderens (*Compt. rend.* **134**, 514; *C.-B.* **1902** I, 802). Arbeitet man aber bei einer höheren Temp. als 280°, so entsteht neben CH_4 noch CO_2, und ein Nd. von feiner Kohle scheidet sich aus. So wurde z. B. mit einem Gemenge von CO mit dem dreifachen Vol. H ein Gasgemisch von der Zus. 10.5 T. CO_2, 67.9 T. CH_4 und 21.6 T. H erhalten. Bei Erhöhung des Gehaltes des anfänglichen Gemisches an CO findet die B. einer entsprechend kleineren Menge von CH_4 und einer größeren Menge CO statt. P. Sabatier u. J. B. Senderens (*Compt. rend.* **134**, 689; *C.-B.* **1902** I, 974). S. a. H. S. Elworthy u. E. H. Williamson (*D. R.-P.* 161666 (1902); *C.-B.* **1905** II, 1000; *D. R.-P.* 190201 (1905); *C.-B.* **1908** I, 187). Die Reduktion von CO durch H bei Ggw. von reduziertem Kobalt beginnt bei 270° und verläuft glatt bei 300°. Die hydrierende Wirkung des Kobalts ist kleiner als die des Ni. Fein verteiltes Pt bewirkt, ebenso wie Pd oder reduziertes Fe, unterhalb 420° keine nennenswerte Reduktion des CO zu Methan. P. Sabatier u. J. B. Senderens.

β) *Gegen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur.* — Verhalten gegen O, O_3 sowie gegen H und O, s. bei CO_2. — Aus einem Gemenge von CO und S-Dampf entsteht mit viel CO verunreinigtes COS beim Durchleiten durch eine schwach glühende Röhre, Than (*Ann. Suppl.* **5**, 236; *J. B.* **1857**, 155), oder durch Einw. des Induktionsfunkens. Chevrier (*Compt. rend.* **69**, 136; *J. B.* **1869**, 242). – Bildet mit Se und Te, wie mit S, Verbb., die aber nur in Spuren entstehen und bei Rotglut zerstört werden. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, 303; *C.-B.* **1901** I, 771).

γ) *Gegen Halogene.* — Reagiert in der Kälte mit Fl nicht. H. Moissan (*Das Fluor und seine Verbb.*, **1900**, 136). — Gasförmiges Cl wirkt auf ein gleiches Vol. CO in einem luftleeren Gefäße und in vollkommen trockenem Zustande nicht ein, vereinigt sich aber mit dem CO am Tageslichte innerhalb 24 Stunden, am Sonnenlichte innerhalb weniger Minuten zu $COCl_2$, das nur noch die Hälfte des ursprünglichen Gasvolumens einnimmt. J. Davy (*Phil. Trans.* **1812**, 144; *Schw.* **3**, (1811) 429; **9**, (1813) 199; *Gilb.* **40**, (1812) 220; **43**, (1813) 296). Leitet man ein Gemenge von CO und Cl bei 400° über Platinschwamm, so werden reichliche Mengen von $COCl_2$ (zugleich mit einer flüchtigen Platinverbindung) erhalten. Schützenberger (*Compt. rend.* **66**, (1868) 667 u. 747; **69**, (1869) 352; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, (1868) 188; [2] **12**, (1869) 198; *C.-B.* **1869**, 128 u. 623; *J. B.* **1868**, 174; *Ann.* **154**, (1870) 375). Leitet man ein Gemenge von Cl mit etwas überschüssigem CO durch ein 40 cm langes und 15 mm weites Glasrohr, welches mit Stücken von Tierkohle gefüllt ist, so erfolgt die Vereinigung selbst bei größter Geschwindigkeit des Gasstromes und unter Ausschluß von Sonnenlicht mit großer Energie, sodaß es zweckmäßig ist, die Röhre durch nasse Tücher zu kühlen. Man kann so mit Leichtigkeit in einem Tage 1 kg $COCl_2$ darstellen. E. Paternò (*Gazz. chim. ital.* **8**, 233; *Ber.* **11**, 1838; *J. B.* **1878**, 673). S. a. Wilm u. Wischin (*Ann.* **147**, 150; *J. B.* **1868**, 175) Emmerling u. Lengyel (*Ber.* **2**, 546; *Ann. Suppl.* **7**, 101; *J. B.* **1869**, 245); G. Schlegel (*Ann.* **226**, 133; *J. B.* **1884**, 153). Wird eine durch konz. H_2SO_4 getrocknete Mischung von CO und Cl dem Lichte ausgesetzt, so tritt eine wohl markierte Periode photochemischer Induktion ein, welche langsam verläuft, wenn das dem Lichte ausgesetzte Gasgemisch ins Dunkle gestellt wird. Die Empfindlichkeit der Mischung wird durch Anwesenheit von Luft stark vermindert, durch die Ggw. von $COCl_2$, HCl, überschüssigem CO, CCl_4 und kleinen Mengen Wasserdampf nicht merklich beeinflußt. G. Dyson u. A. Harden (*Chem. N.* **70**, 58;

C.-B. **1894** II, 513; *Proc. Chem. Soc.* 18, (1902) 191; *J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 201; *C.-B.* **1903** I, 7 u. 618). Einw. von CO auf die Chlorierung brennbarer Gase: A. Römer (*Ann.* **233**, 172; *J. B.* **1886**, 36). — Setzt man ein Gemenge von Bromdampf und überschüssigem CO dem Sonnenlichte aus, so wird es in einigen Tagen blasser, gelblich, aber selbst bei jahrelangem Stehen nicht vollständig entfärbt. KOH absorbiert das gebildete Gas unter B. von K_2CO_3 und Kaliumbromid. J. Schiel (*Ann. Suppl.* **2**, (1862/63) 311; *J. B.* **1863**, 155). — CO und J verbinden sich weder im Sonnenlichte noch beim Erhitzen zu Kohlenoxyjodid. S. P. Cowardins (*Chem. N.* **48**, 97; *J. B.* **1883**, 337).

δ) *Gegen Phosphor und Bor.* — Verhalten gegen Phosphor s. bei CO_2. — Amorphes Bor wirkt auf CO bei 1200° unter Abscheidung von Kohle ein. H. Moissan (*Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 296; *C.-B.* **1895** I, 857).

ε) *Gegen Metalle.* — Erhitztes *Kalium* (dieses unter Entzündung) und Na zersetzen das Gas unter B. von K_2O oder Na_2O und Kohle. Gay-Lussac u. Thénard (*Recherches* **1**, 266). Zu dieser Zers. ist Glühhitze notwendig. Kühnemann (*De Kalio usw., Dissert., Leipzig* **1863**, 11; *C.-B.* **1864**, 491; *J. B.* **1864**, 180). Bei niedriger Temp. geschmolzenes K absorbiert CO unter B. des sogen. Kohlenoxydkaliums. Liebig (*Pogg.* **30**, (1834) 90). Heller (*Ann.* **34**, (1840) 232). K verbindet sich bei etwa 80° langsam mit CO zu mattgrauen baumartigen Kristallaggregaten, wahrscheinlich von der Zus. K_2CO. Diese Verb. nimmt dann schon bei niedrigerer Temp. schnell unter bedeutender Erhitzung weiter CO auf und geht unter Beibehaltung der Form in eine dunkelrot gefärbte Substanz von der Zus. KCO über, wahrscheinlich ein Gemenge von K_2O und rhodizonsaurem Kalium. Brodie (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, (1860) 269; *Ann.* **113**, (1860) 358; *J. B.* **1859**, 124). Bei der B. dieser roten Substanz hat wahrscheinlich Feuchtigkeit mitgewirkt. Lerch (*Ber. Wien. Akad.* [II] **45**, 721; *Ann.* **124**, 20; *J. B.* **1862**, 276). CO wird von K nicht ohne Zers. absorbiert. Bei Tempp. unter Glühhitze entsteht, auch bei vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit, K_2O und eine schwärzliche, mit W. rhodizonsaures Kalium liefernde Substanz. Kühnemann. Das sogen. Kohlenoxydkalium ist Hexaoxybenzolkalium. R. Nietzki u. Th. Benckiser (*Ber.* **18**, 1833; *J. B.* **1885**, 1264). S. a. Cl. Winkler (*Ber.* **23**, 44; *C.-B.* **1890** I, 379). — Leitet man in eine Lsg. von *Kaliumammonium* in k. fl. NH_3 bei −50° trockenes CO ein, so wird die braunrote Lsg. blau und dann rötlich weiß; man erhält als Rückstand nach dem Verdunsten des NH_3 die Verb. KCO. Ebenso verhält sich Natriumammonium. A. Joannis (*Compt. rend.* **116**, 1518; *Ber.* **26**, *Ref.* 672; *C.-B.* **1893** II, 354). [Näheres s. d. Handb. II, 1, 154, 425 u. 489.] — *Magnesium* verbrennt in CO bei Rotglut mit starker Lichterscheinung und unter Abscheidung von Kohle. J. Parkinson (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 125 u. 309; *Z. Chem.* [2] **3**, 241 u. 447; *C.-B.* **1867**, 879; *J. B.* **1867**, 195). Beim Erhitzen von Mg in CO tritt bei Rotglut düsteres Erglühen und eine sehr beträchtliche Wärmeentwicklung ein. Das erhaltene, mit HCl gereinigte Prod. besitzt die Eigenschaften des Rußes und enthält viel Magnesium. Cl. Winkler (*Ber.* **23**, 2642; *C.-B.* **1890** II, 643). Läßt man CO zwei Tage lang durch eine Lsg. von KCN, in welche ein Streifen von Mg halb eingetaucht ist, hindurchgehen, so bekleidet sich das Metall in der Fl. mit einem schwarzen Überzug. G. Gore (*Chem. N.* **48**, 295; *J. B.* **1883**, 336). — Reagiert mit erhitztem *Aluminium* unter B. von Al_2O_3 und Al_4C_3, leichter in Ggw. von AlJ_3 oder $AlCl_3$. Dieses Verfahren gestattet, leicht größere Mengen von Al_4C_3 darzustellen. Guntz u. Masson (*Compt. rend.* **124**, 187; *C.-B.* **1897** I, 454). — Graphitförmiges *Silicium* bleibt beim Erhitzen in CO unverändert. Es bildet sich nur eine Spur von Kohle. L. Bell (*Chem. N.* **24**, 258 u. 267; *J B.* **1871**, 266). — Erhitzt man das aus seinem Amalgam durch Dest. in der Luftleere dargestellte *Mangan* in CO auf 400°, so fängt es bei einem gewissen Punkte vollständig zu erglühen an und brennt, wenn man dann mit dem Erhitzen aufhört und den Gasstrom verstärkt, in dem CO

weiter, wobei die Temp. bis zur Weißglut steigt. Das CO wird hierbei vollständig, so schnell auch der Gasstrom ist, absorbiert, und zwar derartig, daß im Apparat teilweise eine Leere entsteht. Das CO wird nach: Mn + CO = MnO (gefällt) + C (amorph) .... +34.5 Kal. zersetzt. GUNTZ (*Compt. rend.* **114**, 115; *Ber.* **25**, *Ref.* 104; *C.-B.* **1892** I, 375). — *Eisen* scheidet in der Glühhitze aus CO Kohle ab. STAMMER (*Pogg.* **82**, 135; *J. B.* **1851**, 307). Auf trockenes CO ist eine glühende Eisenspirale oder ein von Fe übersprühender Flammenstrom ohne Wirkung. H. BUFF u. A. W. HOFMANN. Kompaktes Fe, welches jedoch immer eine, wenn auch nur sehr geringe Menge von Fe_2O_3 enthalten muß, spaltet CO beim Erhitzen stets nur in C und CO_2, während schwammförmiges Fe auch eine Zerlegung des CO in C und O, welcher dann FeO bildet, bewirkt. L. BELL (*Chem. N.* **23**, 135, 146 u. 159; *J. B.* **1871**, 266). Beim Erhitzen von Fe in CO bleibt das Metall an den wärmsten Stellen unverändert, während sich an den weniger erhitzten Punkten Kohle absetzt. CO wird vom Fe zersetzt, weil seine Bildungswärme geringer ist als die des FeO. Die bei der Rk.: Fe + CO = FeO + C ... +20,1 Kal. entwickelte Wärme nimmt mit der Temp. ab, bis sie Null und bei hoher Temp. selbst negativ wird. Man kann beide Rkk., die Reduktion des CO durch Fe und die Reduktion des FeO durch CO, getrennt halten, wenn man besonders aktives Fe anwendet, wie es aus seinem Amalgam durch Dest. in der Luftleere erhalten wird. Läßt man über solches Fe bei gewöhnlicher Temp. CO streichen, so erhält man ein an Eisenkarbonyl sehr reiches Gas; erhitzt man auf 150° bis 160°, so wird ein Teil des CO absorbiert, und es bildet sich FeO und C; erhitzt man dagegen schnell auf 300° [vgl. a. GUNTZ (*Compt. rend.* **114**, 115; *Ber.* **25**, *Ref.* 104; *C.-B.* **1892** I, 374)], so mischt sich dem CO auch CO_2 bei, welch letzteres aus der partiellen Reduktion des anfangs gebildeten FeO stammt. Diese Rkk. sind auch metallurgisch interessant, denn sie erklären, warum in einer gewissen Zone des Hochofens das schwammige Fe beim Zusammentreffen mit CO sich oxydiert und Kohle abscheidet, warum in einer anderen Zone dieses FeO durch CO reduziert wird und CO_2 liefert, und warum endlich in der heißesten Zone das Fe sich mit dem fein verteilten C leicht karburiert. GUNTZ (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 278; *C.-B.* **1892** II, 34). Fein verteiltes (durch Reduktion von Fe_2O_3 mittels H bei 500° bis 550° gewonnenes) Fe reagiert auf CO, abgesehen von der unterhalb 100° vor sich gehenden B. von $Fe(CO)_5$, bei 200° noch nicht. Bei 330° entstehen neben FeO und C noch keine wägbaren Mengen von CO_2. Bei 400° überwiegt die Rk.: Fe + CO = FeO + C noch etwa zwölfmal die zweite: FeO + CO = Fe + CO_2. Bei 450° enthält das die Röhre verlassende Gas 3.7 Vol. CO und 1.3 Vol. CO_2 bei einer Eintrittsgeschwindigkeit von 20 ccm CO und einer Austrittsgeschwindigkeit von 5 ccm Gasgemisch in der Minute. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 294; *C.-B.* **1903** I, 1247). CO wirkt auf Fe als Zementierungsmittel. Erhitzt man Fe in einem langsamen Strome von CO, so tritt bereits bei 560° Karburierung des Fe unter gleichzeitiger Abscheidung von amorphem C ein. Von 750° hört letztere so gut wie vollständig auf. Oberhalb 900° nimmt die Karburierungsgeschwindigkeit mit der Temp. nicht mehr merklich zu, indessen tritt eine Sättigung bei zweistündigem Erhitzen noch nicht ein, denn bei längerer Einw. des CO kann man bis zur Abscheidung von Graphit in dem Fe gelangen. Wird der Stahl, anstatt in reinem CO, in einer Atmosphäre mit begrenztem Gehalte an CO erhitzt, so ist die Karburierung beendigt, wenn der Gehalt an CO_2 einen bestimmten Wert erreicht hat G. CHARPY (*Compt. rend.* **137**, 120; *C.-B.* **1903** II, 547). S. a. M. VAN BREUKELEVEEN u. A. TER HORST (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **19**, 27; *C.-B.* **1900** I, 752). Vgl. a. S. 566 und ds. Handb. IV, 2 unter „Fe und C". Unter den Bedingungen, unter denen $Ni(CO)_4$ entsteht, liefert Fe keine flüchtige Verbindung, L. MOND, C. LANGER u. F. QUINCKE (*Chem. N.* **62**, 97; *C.-B.* **1890** II, 544); aber bei 80°, L. MOND u. F. QUINCKE (*Chem. N.* **63**, 301; *C.-B.* **1891** II, 249), bei 45°, BERTHELOT (*Compt. rend.* **112**, 1343; *C.-B.* **1891** II, 250) bildet fein verteiltes Fe die Verb. $Fe(CO)_4$; bei gewöhnlicher Temp. entsteht die Verb. $Fe(CO)_5$. L. MOND u. LANGER

(*Chem. N.* **64**, (1801) 294; *C.-B.* **1892** I, 150). Näheres s. ds. Handb. IV, 2. — *Nickel* scheidet beim Erhitzen in CO nur wenig Kohle ab und bleibt zum größten Teile unverändert. L. Bell (*Chem. N.* **23**, 258 u. 267; *J. B.* **1871**, 265). Leitet man über fein verteiltes Ni, welches durch Reduktion von NiO durch H bei 400° dargestellt worden ist, bei 350° CO, so zerfällt dieses in CO_2 und C, welch letzterer zusammen mit dem Ni ein schwarzes amorphes Pulver bildet. In dem Pulver unterliegt das Verhältnis Ni : C großen Schwankungen bis zu 15 T. Ni auf 85 T. C, sodaß es möglich ist, durch kleine Mengen von Ni große Mengen von CO zu zerstören. L. Mond, C. Langer u. F. Quincke. Wird reines CO über eine höchstens 8 mm hohe und ungefähr 35 cm lange Schicht von frisch reduziertem Ni mit einer Geschwindigkeit von 25 ccm/Min. geleitet, so beginnt die Zersetzung: $2CO = C + CO_2$ nicht vor 230°; sie wird vollständig bei 349°. P. Sabatier u. J. B. Senderens. Vgl. a. S. 566. Leitet man CO bei etwa 100° über Ni, so bildet sich $Ni(CO)_4$. (Näheres s. ds. Handb. V, 1, 104 u. 1406.) L. Mond u. C. Langer (*Chem. Trade J.* **6**, 412; *Chem. Ztg.* **14**, *Rep.* 200; *C.-B.* **1890** II, 331). L. Mond, C. Langer u. F. Quincke. — *Kobalt* scheidet beim Erhitzen in CO nur wenig Kohle ab und bleibt zum größten Teile unverändert. L. Bell. Reduziertes Kobalt reagiert auf CO wie das Ni, aber erst bei etwas höherer Temp. P. Sabatier u. J. B. Senderens. Kobalt liefert unter den Bedingungen, unter denen $Ni(CO)_4$ entsteht, keine flüchtige Verb., L. Mond u. C. Langer, L. Mond, C. Langer u. F. Quincke, aber unter 100 Atm. bei 150° bis 200° die Verb. $Co(CO_4)$. L. Mond, H. Hirty u. M. D. Cowap (*Chem. N.* **98**, 165; *C.-B.* **1908** II, 1491). (Näheres s. ds. Handb. V, 1, 1448). — Reines schwammförmiges *Kupfer* bleibt beim Erhitzen in CO unverändert. L. Bell. Reduziertes Cu reagiert bei 450° noch nicht. P. Sabatier u. J. B. Senderens. Vgl. a. ds. Handb. V, 1, 659. — Erhitzt man *Silber* in CO auf 500° bis 550° im Glasrohr, so wird es in ähnlicher Weise, aber schwächer in einen wolligen, graugelb gefärbten Staub verwandelt, wie in O. Gleichzeitig scheidet sich etwas C ab, dessen Menge größer ist als beim Erhitzen des Gases für sich. Die Rk. beginnt schon bei 300°. Vielleicht beruht die Fähigkeit des Ag, die Abscheidung von C aus CO zu begünstigen, auf der intermediären B. eines Silberkarbonyls. Berthelot (*Compt. rend.* **131**, (1900) 1167; *Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, (1901) 300; *C.-B.* **1901** I, 243 u. 771). Silberschwamm reagiert bei 450° noch nicht. P. Sabatier u. J. B. Senderens. — Auf trockenes CO ist eine glühende *Platin*spirale ohne Wirkung. H. Buff u. A. W. Hofmann. Schwammförmiges Pt bleibt beim Erhitzen in CO unverändert. L. Bell. Fein verteiltes Pt reagiert bei 450° noch nicht. P. Sabatier u. J. B. Senderens. CO verbindet sich mit Platinmohr zu einer chemischen Verb. oder bewirkt eine Kondensation auf dessen Oberfläche. Es wirkt in gleicher Weise ein, ob nun das Pt vorher mit H behandelt worden war oder nicht. Auf 1.7369 g Pt wurden

gef. ccm CO	ber. auf 1 Vol. Pt Vol. CO	In Gewichts-%
4.9	60.4	0.353
4.6	56.7	0.331
4.4	54.2	0.316.

Palladium verhält sich gegen CO ziemlich wie Pt. Auf 1.2002 g Palladiummohr wurden bei einer Zersetzungstemperatur von 200° bis 250° gef.

ccm gesamtes CO	ccm CO	ber. auf 1 Vol. Pd Vol. CO	In Gewichts-%
5.2	3.8	36.1	0.396
15.5	3.28	31.8	0.370
6.3	3.20	30.4	0.341

E. Harbeck u. G. Lunge (*Z. anorg. Chem.* **16**, 60; *C.-B.* **1898** I, 479). Vgl. a. B. von CO_2.

c) *Gegen Wasser, H_2O_2, Säuren und deren Anhydride.* — Bildet kein Hydrat. Villard (*Compt. rend.* **106**, 1602; *J. B.* **1888**, 184). — Die sich bei Rotglut vollziehende Umsetzung von CO und H_2O in CO_2 und H kann auch

bei niedrigerer Temp. durch den Einfluß elektrischer Entladungen oder von Platinschwamm hervorgerufen werden. Im ersteren Falle ist die Umwandlung infolge der Dissoziation von CO_2 nicht ganz vollständig; bei Anwendung von Platinschwamm nach 25 bis 30 Stunden vollständig. L. MAQUENNE (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, 308; *Ber.* **16**, 1358; *J. B.* **1883**, 332). S. a. unter CO_2. In einem angefeuchteten Ozonisator von 2 bis 3 mm Wandentfernung geht CO, durch das die Luft aus dem Ozonisator vollkommen verdrängt ist, in H.COOH über. Das Manometer zeigt sofort nach Beginn des Arbeitens eines starken Ruhmkorff Kontraktion, und binnen zwei Stunden steigt das W. in demselben bis auf 400 mm. S. M. LOSANITSCH u. M. Z. JOVITSCHITSCH (*Ber.* **30**, 136; *C.-B.* **1897** I, 354). In einem Ozonisator mit weiter (7 mm) entfernten Wänden beobachtet man während dreistündiger Einw. nur eine geringe Verdichtung und als Reaktionsprodukte H.COOH und CO_2. Die Rk. ist aber, wie es scheint, weit komplizierter. A. DE HEMPTINNE (*Bull. Acad. Belg.* [3] **34**, 269; *C.-B.* **1897** II, 269). Bei der Einw. der stillen Entladung auf CO und W. entstehen H.COOH, H, CO_2 und HCHO, dessen B. nach: $CO + H_2 = H.CHO$ vor sich geht. H ist das Spaltungsprodukt des W. durch CO nach: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. In dem Gasgemische nach Beendigung des Versuchs sind CO_2, CO und Wasserstoff. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* **11**, 749; *C.-B.* **1905** II, 1609). Beim Durchleiten von CO und Wasserdampf durch einen mit ultraviolettem Lichte belichteten Quarzkolben tritt geringe oder keine B. von H.COOH ein. H. THIELE (*Ber.* **40**, (1907) 4914; *C.-B.* **1908** I, 508). — Über die Einw. von Wasserdampf s. a. unter B. von CO_2. — Wird durch H_2O_2, selbst wenn sich dieses im Zustande der schnellsten Zers. befindet, nicht oxydiert. IRA REMSEN (*Am. Chemist* **4**, 50; *J. B.* **1882**, 223). F. C. PHILIPPS (*Am. Chem. J.* **16**, 255; *C.-B.* **1894** I, 946; *Z. anorg. Chem.* **6**, 243; *C.-B.* **1894** II, 5). Vgl. a. unter CO_2.

K. oder sd. HNO_3, D. 1.2, wirkt nicht, STAMMER (*Pogg.* **82**, 135; *Pharm. C.-B.* **1851**, 363; *Ann.* **80**, 243; *J. B.* **1851**, 307); rauchende oxydiert zu Kohlendioxyd. F. C. PHILIPPS. — Gleiche Vol. H_2S und CO vermindern im Ozonisator ihr Vol. sehr schnell, indem S abgeschieden wird. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach: $CO + H_2S = H.CHO + S$ und: $H.CHO + H_2S = H.CHS + H_2O$. S. M. LOSANITSCH u. M. Z. JOVITSCHITSCH. Eine Spur von CH_4 scheint sich bei der Einw. einer Mischung von CO und H_2S auf Fe bei höherer Temp. zu bilden. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, 69; *J. B.* **1858**, 217). — Leitet man ein Gemenge von gleichen Vol. CO und SO_2 durch eine rotglühende Porzellanröhre, so erhält man CO_2 und S. Das Gasgemenge, das mitten im Vers. aufgefangen wurde, bestand aus 47 Vol. SO_2, 9 Vol. CO_2 und 44 Vol. CO, gegen Ende des Vers. aus 37 Vol. SO_2, 20 Vol. CO_2 und 43 Vol. CO. COS und CS_2 waren nicht nachzuweisen. Setzt man 2 Vol. CO und 1 Vol. SO_2 in einer mit Platinelektroden versehenen zugeschmolzenen Röhre einer Reihe von elektrischen Funken aus, so beobachtet man die B. von CO_2, und zwar

	Kontraktion	SO_2	CO_2	CO
nach 1/2 Stunde	14 Vol.	20 Vol.	18 Vol.	48 Vol.
nach 2 Stunden	28 Vol.	6 Vol.	9 Vol.	57 Vol.

Man beobachtet auch die Reduktion von SO_2 durch CO, aber merkwürdigerweise wird eine beträchtliche Menge von SO_2 für sich zerstört, ohne O an CO abzugeben, indem eine Verb. von SO_3 mit S und SO_2 entsteht. Bei vierstündiger Einw. des Funkens war das SO_2 vollständig verschwunden, und es hinterblieb ein aus 24 Vol. CO_2, 75 Vol. CO und 1 Vol. O bestehendes Gasgemenge. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *J. B.* **1883**, 334). CO reduziert SO_2 in Gegenwart von Feuchtigkeit bei heller Rotglut zu S, bei Ausschluß von Feuchtigkeit schwieriger.

W. Smith u. W. B. Hart (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 643; *J. B.* **1886**, 2054). — Gleiche Vol. CO und HCl zeigen im Ozonisator eine Kontraktion von 40 mm Quecksilbersäule. Wahrscheinlich wird Formylchlorid gebildet. S. M. Losanitsch u. M. Z. Jovitschitsch. — CO im Gemenge mit Cl_2O verwandelt sich in einigen Stunden in $COCl_2$ [und CO_2? Kraut]. Balard (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152). Durch Explosion mit Cl_2O wird trockenes CO, auch wenn überschüssiger O zugegen ist, nicht vollständig oxydiert. Je trockener das Gemisch ist, um so weniger CO wird verbrannt. H. B. Dixon u. E. J. Russell (*Proc. Chem. Soc.* **1896/97**, Nr. 179, 99; *J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 605; *C.-B.* **1897** II, 13 u. 92). — Eine wss. Lsg. von HOCl wird durch CO nicht zersetzt. Balard. — Ist auf Jodsäure ohne Einw. Erhitzt man die Säure aber an einem Punkte mit der Flamme, so beginnt die B. von CO_2 unter Abscheidung von J. Die Rk. schreitet bei schnellem Gasstrome, ohne daß äußere Erhitzung notwendig ist, weiter unter Wärmeentwickelung, aber ohne Erglühen fort. Ditte (*Compt. rend.* **70**, 621; *Ann. Chim. Phys.* [4] **21**, 5; *Instit.* **38**, 92; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 318; *Ann.* **156**, 336; *Z. Chem.* [2] **6**, 303; *C.-B.* **1870**, 446; *J. B.* **1870**, 252). Beim Überleiten über auf 150° erwärmte Jodsäure wird CO zu CO_2 oxydiert, welches J in Freiheit setzt. C. de la Harpe u. F. Reverdin (*Chem. Ztg.* **12**, 1726; *J. B.* **1888**, 2542; *Bull. soc. chim.* [3] **1**, 163; *Ber.* **22**, *Ref.* 300, 355 u. 514; *C.-B.* **1889** I, 229). Die Rk. ist auch für sehr stark verd. CO noch empfindlich und verläuft schon bei 60° bis 70°. A. Gautier (*Compt. rend.* **126**, 793; *C.-B.* **1898** I, 960). Die Rk. verläuft nach: $5CO + 2HJO_3 = 5CO_2 + H_2O + J_2$, M. Nicloux (*Compt. rend.* **126**, 746; *C.-B.* **1898** I, 904); bzw., wenn J_2O_5 verwendet wird, nach: $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$. A. Gautier (*Compt. rend.* **126**, 931; *C.-B.* **1898** I, 999). Weitere Literatur s. S. 585. — P_4O_6 reagiert anscheinend weder bei gewöhnlicher Temp. noch in der Wärme. Thorpe u. Tutton (*J. Chem. Soc.* **59**, (1891) 1019; *Ber.* **24**, (1891), *Ref.* 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147). — TiO_2 verliert beim Erhitzen in CO 4.7 % O unter Abscheidung von Kohle. L. Bell. — CrO_3 erleidet durch CO keine sichtbare Farbenveränderung, aber CO_2 wird in Spuren gebildet. F. C. Phillips. Auch h. konz. Lsg. von CrO_3 oxydiert CO nicht vollständig. A. Gautier (*Compt. rend.* **126**, 871; *C.-B.* **1898** I, 961). CrO_3, MoO_3, As_2O_3, As_2O_5, Sb_2O_3, Sb_2O_5 werden weder bei 150° noch bei 300° reduziert. Schlagdenhauffen u. Pagel (*Compt. rend.* **128**, 309; *C.-B.* **1889** I, 569). — SnO_2 wird erst zu SnO, dann zu Metall, Stammer, weder bei 150° noch bei 300° reduziert. Schlagdenhauffen u. Pagel. — OsO_4 wird schnell reduziert. F. C. Phillips.

d) Gegen Stickstoffverbindungen. — Ammoniak und Kohlenoxyd verbinden sich im Ozonisator schnell unter B. von Formamid nach: $CO + NH_3 = CHO.NO_2$. S. M. Losanitsch u. M. Z. Jovitschitsch. 1 Vol. CO und 2 Vol. NH_3 vereinigen sich unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen in einem gewöhnlichen Berthelot'schen Ozonisator zu Kristallen von dem Verhalten des Harnstoffes. A. Slosse (*Bull. Acad. Belg.* **35**, 547; *C.-B.* **1898** II, 421). Beim Erhitzen von CO und NH_3 bei Ggw. von Pt oder bei Einw. elektrischer Funken oder Entladungen von hoher Frequenz ist die Hauptreaktion die B. von NH_4CNO, das sich schnell in Carbamid umlagert. Außerdem tritt H und, aus diesem gebildet, W. auf, das wiederum die B. von $(NH_4)_2CO_3$ veranlaßt. NH_4CN entsteht nur in geringer Menge; bei längerer Einw. treten noch kleine Mengen anderer Prodd. auf. H. Jackson u. Dudley Northall-Laurie (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 118; *J. Chem. Soc.* **87**, 433; *C.-B.* **1905** I, 1463 u. 1594). Leitet man ein Gemenge von CO und NH_3 durch Röhren, die mit porösen Körpern gefüllt und auf 80° bis 150° erhitzt

sind, so bildet sich Ammoniumformiat. P. R. VICOMTE DE LAMBILLY (*D. R.-P.* 78573 (1893); *Ber.* **28**, *Ref.* 308; *C.-B.* **1895** I, 367). Beim Durchleiten von wasserfreiem CO und NH_3 durch eine mit Kupferspänen gefüllte, oder auch Na in Kupferschiffchen enthaltende Glasröhre bildet sich kein Kohlenwasserstoff. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, 69; *J. B.* **1858**, 215). Leitet man ein Gemenge von CO und NH_3 mehrfach durch ein in einer Retorte erhitztes Gemenge von 100 T. KOH und 22.5 T. Kohle, bis alles absorbiert ist, so bildet sich etwas 70⁰/₀iges Kaliumcyanid. R. L. BARR, J. MACFARLANE, E. J. MILLS u. S. YOUNG (*Engl. Pat.* 3092 (1892); *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 602; *C.-B.* **1893** II, 958). MILLS (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 119; *C.-B.* **1905** I, 1463). — Eine alkoh. Lsg. von NH_3 absorbiert bei gewöhnlicher Temp. kein Kohlenoxyd. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 463; *Répert. Chim. appl.* **3**, 392; *J. Pharm.* [3] **39**, 440; *J. B.* **1861**, 107). — Ein Gemenge von 1 Vol. CO mit etwas mehr als 1 Vol. N_2O verpufft unter dem Einflusse des Induktionsfunkens zu 1 Vol. CO_2, etwas mehr als 1 Vol. N und etwas O, da das überschüssige N_2O in seine Bestandteile zerfällt. W. HENRY (*Manchester Mem.* [2] **4**; *Kastn. Arch.* **3**, (1824) 223; *Ann. Phil.* **24**, (1824) 299 u. 344). CO wirkt auf N_2O bei Ggw. von Pt reduzierend ein. ST. COOK (*Chem. N.* **58**, 130; *J. B.* **1888**, 397 u. 463). — Ein Gemenge von CO und NO ist in keinem Verhältnisse durch den Induktionsfunken entzündbar, W. HENRY; gibt unter der Einw. des elektrischen Funkens CO_2 und N. Bei Ggw. von Pt wird NO unter B. von N_2O und N zersetzt. ST. COOK. Der Druck eines detonierenden Gemisches von CO und NO beträgt im Augenblicke der Explosion 11.41 Atmosphären. BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, 545 u. 601; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 554; *J. B.* **1884**, 90). — NO_2 oxydiert schon bei gewöhnlicher Temp. teilweise zu CO_2 und verbindet sich teilweise zu einer sehr leicht flüchtigen Fl., welche durch W. unter Aufschäumen zers. wird. C. W. HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 1; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **2**, 362; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 236; *J. B.* **1871**, 238). — Reduziert $(NH_4)_2SO_4$ beim Glühen zu $(NH_4)_2SO_3$, wirkt aber auf NH_4Cl unter gleichen Bedingungen nicht ein. STAMMER. — KNH_2 gibt KCN, J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *C.-B.* **1896** I, 694); $NaNH_2$ beim Erhitzen NaCN. BEILSTEIN u. GEUTHER (*Ann.* **108**, (1858) 88; *J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 113; *J. B.* **1858**, 118; *C.-B.* **1859**, 122). — Bei heftigem Glühen mit Mg_2N_3 werden Cyan, MgO und Kohle gebildet. BRIEGLEB u. GEUTHER (*Ann.* **123**, 228; *J. B.* **1862**, 103).

e) Gegen Hydride, Karbide, Cyan und dessen Verbb. — Bildet beim Überleiten über CaH_2 zwischen 400⁰ bis 600⁰ Methan. M. MAYER u. V. ALTMAYER (*Ber.* **41**, 3074; *C.-B.* **1908** II, 1243). — Einw. auf Karbide bei 200⁰ bis 250⁰ gibt CaO und Kohle. A. FRANK (*D. R.-P.* 112416 (1899); *C.-B.* **1900** II, 827). — C läßt sich mit Cyan auch im direkten Sonnenlichte nicht vereinigen. E. CARSTANJEN u. A. SCHERTEL (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 49; *J. Chem. Soc.* [2] **9**, 900; *C.-B.* **1871**, 548; *J. B.* **1871**, 360). — Leitet man CO durch reine, über $CaCl_2$ destillierte und abgekühlte HCN, so wird das Gas lebhaft absorbiert. Versetzt man dann diese Fl. mit reiner konz. HCl, so erfolgt selbst beim Durchschütteln keine Mischung, sondern es bilden sich zwei Schichten. Wird das Gefäß aus der Kältemischung genommen, so entwickelt die Fl. einen stetigen Strom von CO, der nach einiger Zeit und besonders bei Erhöhung der Temp. stärker wird. Dem CO ist dann HCN beigemengt. Endlich mischen sich die Fll. unter starker Gasentwicklung. C. BÖTTINGER (*Ber.* **10**, 1122; *J. B.* **1877**, 238). — Beim Erhitzen von $Hg(CN)_2$ in CO uud Durchleiten des Gasgemenges durch abgekühlte Röhren entsteht kein Kohlenoxydcyanid. E. CARSTANJEN u. A.

SCHERTEL. $K_3Fe(CN)_6$ wirkt nicht ein. F. C. PHILLIPS. Über die Einw. von CO auf komplexe Cyanide des Chroms s. ds. Handb. III, **1**; des Kobalts, V, **1**; des Eisens, IV, **2**; des Platins, V, **2**. — Beim Erhitzen von KSCN in CO entstehen Spuren von KCN und einer flüchtigen Verb. des S, wahrscheinlich Kohlenoxysulfid. J. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* **49**, 46; *C.-B.* **1906** I, 1608).

f) *Gegen Alkalien und Erdalkalien.* — CO reagiert mit Na_2O bei 290° bis 310° unter B. von Na_2CO_3 und Na. Über 320° beginnt die B. einer schwarzen Verb. von CO mit Natrium. N. BEKETOW (*Ber.* **16**, 1854; *J. russ. phys. Ges.* **1883** I, 277; *J. B.* **1883**, 347). — Liefert mit geschmolzenem überschüssigen NaOH glatt Na_2CO_3 und Wasserstoff. F. HABER u. L. BRUNER (*Z. Elektrochem.* **10**, 697; *C.-B.* **1904** II, 1091). — Schwach befeuchtetes KOH geht im geschlossenen Gefäße bei langem Erhitzen im Wasserbade teilweise in K.COOH über. (10 g KOH, $^1/_2$ l CO, 70 Stdn.) BERTHELOT (*Compt. rend.* **41**, 955; *Instit.* **23**, 404; *J. B.* **1855**, 500; *Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 479; *Ann.* **97**, 125; *C.-B.* **1856**, 16; *Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, 69; *J. Pharm.* [3] **34**, 241 u. 321; *Répert. Chim. appl.* **1**, 24; *Ann.* **108**, 188; *Pharm. J. Trans.* **18**, 278 u. 474; *Compt. rend.* **46**, 1102 u. 1161; *J. prakt. Chem.* **74**, 499; *C.-B.* **1858**, 535; *Chem. Gaz.* **1858**, 427; *J. B.* **1858**, 216). Die Geschwindigkeit der Absorption des CO wächst mit der Menge von KOH. Sie geht schneller vor sich bei Ggw. einer ziemlich bemerkenswerten Menge von W., als wenn das KOH nur befeuchtet wird; erfolgt bei Ggw. von A. (auch [vielleicht noch mehr] bei Ggw. von CH_3OH) zehn- bis fünfzehnmal schneller als bei Ggw. von W., auch bei 100°. Bringt man absol. A. in Anwendung, so bildet sich neben der Ameisensäure etwas Propionsäure. Amylalkohol wirkt nur halb so schnell wie CH_3OH und C_2H_5OH, vielleicht infolge seiner klebrigen Beschaffenheit; Glycerin aus demselben Grunde viel langsamer als W. Gewöhnlicher Ae. befördert die Absorption mehr als alle vorher genannten Substanzen. Essigäther scheint ohne besonderen Einfluß zu sein. Salpetersäuremethyl- und äthylester wirken schneller als Wasser. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 463; *Répert. Chim. appl.* **3**, 392; *J. Pharm.* [3] **39**, 440; *J. B.* **1861**, 107). Die Rk. erfolgt bei 100°, BERTHELOT; schon bei gewöhnlicher Temp., erfordert dann aber noch längere Zeit, ist langsamer als bei Natronkalk und verläuft nach: CO + KOH = H.COOK. V. MERZ u. J. TIBIRIÇÁ (*Ber.* **13**, 23; *J. B.* **1880**, 761). — Die Absorption von CO durch NaOH bei Ggw. von A. erfolgt genau wie bei Kaliumhydroxyd. BERTHELOT. — Läßt man über käuflichen Natronkalk langsam CO strömen, so tritt erst über 190° Absorption ein, welche mit der Erhöhung der Temp. zunimmt, sodaß schließlich bei etwa 230° ein Strom von CO mit 180 Blasen in der Minute (etwa 30 ccm) rückstandslos absorbiert wird; später nimmt die Absorption allmählich ab und hört nach 10 Stunden fast ganz auf. In der Reaktionsmasse finden sich große Mengen von H.COOH. Wie der Natronkalk verhält sich gegen CO auch ein Kalikalk mit 3 T. $Ca(OH)_2$ auf 1 T. KOH. Die Rk. beginnt hier gleichfalls um 180° bis 190°, ist etwas über 200° sehr lebhaft, und es entstehen reichliche Mengen von H.COOH. Die physikalische Beschaffenheit des Natron- und Kalikalks ist auf die Bindung des CO von starkem Einflusse, und namentlich spielt der Feuchtigkeitsgrad und die Porosität eine große Rolle. Leitet man über scharf getrockneten Natronkalk mit 50% NaOH gleichfalls getrocknetes CO, so wird das Gas bei der sonst günstigen Temp. nur wenig absorbiert; ersetzt man aber den Trockenapparat durch eine Waschflasche, so beginnt nach einiger Zeit eine wachsende und schließlich so lebhafte Aufnahme von CO, daß 180 bis 200 Gasblasen in der Minute ohne Rückstand aufgenommen werden. Die Absorption von CO durch Natron- oder Kalikalk beginnt keineswegs stets bei derselben Temp. und auch bei einer wirksamen Temp. nicht immer sogleich, wie sie auch ihr Maximum nie unmittelbar, sondern erst nach längerer (und zwar wiederum nicht immer nach derselben) Zeit erreicht. Während z. B. Kalikalk und CO einmal schon bei 120° ganz

deutlich reagierten, war eine Absorption in anderen Fällen erst gegen 150°, 160° oder sogar 180° wahrzunehmen. Natronkalk schien nicht unter 150° bis 160° auf CO einzuwirken, doch mag bei sehr langsamer Temperatursteigerung die Absorption wohl auch früher sichtbar werden. Die schnellste Bindung erfährt CO durch Natron- und Kalikalk zwischen etwa 190° bis 220° oder 230°. Man darf übrigens bei der Gewinnung von H.COONa 220° bis 230° nicht überschreiten, bei derjenigen des Kaliumsalzes nicht ganz so hoch gehen, sonst nimmt die Absorption ab und hört schließlich scheinbar ganz auf; mitunter tritt sogar eine bedeutende Verstärkung des Gasstromes, offenbar durch sekundäre Prozesse in den Absorptionsgefäßen ein; die Reaktionsmasse braust dann mit Säuren stark auf und enthält außer viel Karbonat meistens zugleich H.COOH und geringe Mengen $H_2C_2O_4$, oder nur H.COOH oder nur $H_2C_2O_4$. Erhöht man die Temp. auf über 260°, so zerlegt sich das gebildete Formiat in H und Karbonat. V. MERZ u. J. TIBIRIÇÁ. Die Einw. findet bei niederer Temp. und mit besserer Ausbeute an Formiat statt, wenn man das CO auf die betr. Base unter einem Überdrucke von mindestens einer Atm. einwirken läßt. M. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 86419 (1894); *Ber.* **29**, *Ref.* 461; *C.-B.* **1896** II, 221). S. a. A. GEUTHER (*Ber.* **13**, 323; *J. B.* **1880**, 761); V. MERZ (*Ber.* **13**, 594; *J. B.* **1880**, 761); ELEKTROCHEM. WERKE BITTERFELD (*D. R.-P.* 179515 (1905); *C.-B.* **1907** I, 382). — Vorlesungs-Vers: V. MERZ u. W. WEITH (*Ber.* **13**, 718; *J. B.* **1880**, 224). — Die Absorption von CO durch BaO wird durch CH_3OH und C_2H_5OH befördert. Bei Ggw. von Ae. scheint die Absorption im Anfang, solange der Ae. wasserhaltig ist, beschleunigt zu werden, dann hört sie auf. — Die Absorption von CO durch CaO bei Ggw. von A. scheint nicht energischer zu sein als durch wss. KOH. BERTHELOT. — $Ca(OH)_2$ absorbiert nicht. F. C. PHILLIPS.

g) *Gegen Metalloxyde.* — S. a. unter c). — Theoretische Betrachtungen über die Reduktion von Metalloxyden durch Kohlenoxyd: G. BODLÄNDER (*Z. Elektrochem.* **8**, 833; *C.-B.* **1902** II, 1367). — Mn_3O_4 wird in MnO verwandelt. STAMMER. MnO_2 und Mn_3O_4 werden durch CO bei der Temp. des schmelzenden Zn zu MnO reduziert, MnO_2 schon dicht unter Rotglut, ohne daß eine Spur von Kohle abgeschieden würde. L. BELL. Die Reduktion von Mn_7O_{13} durch CO beginnt unter 15°, die von kristallinischem $Mn_{15}O_{28}$ bei 87°, die von amorphem Mn_5O_7 bei 97°, die von amorphem Mn_3O_4 bei 240°. Amorphes MnO wird durch CO bei 600° noch nicht angegriffen. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, 1; *J. B.* **1878**, 232). — Geschwindigkeit der Reduktion von Wismutoxyd: F. J. BRISLEE (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 286; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 154; *C.-B.* **1908** I, 1030). — ZnO wird nicht reduziert. STAMMER. — Geschwindigkeit der Reduktion von Cadmiumoxyd: F. J. BRISLEE. — PbO wird leicht, STAMMER, und vollständig zu Metall reduziert. L. BELL. Die Reduktion von PbO durch CO beginnt bei 160° bis 185°, die von Pb_3O_4 bei 200° und die von PbO_2 bei 80°. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF. Geschwindigkeit der Reduktion der Bleioxyde: F. J. BRISLEE. — Reines CO reduziert FeO oberhalb 1000° vollständig zu Metall. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **140**, 40; *C.-B.* **1905** I, 501). CO wird beim Erhitzen mit Hammerschlag bei Ggw. von $CaCl_2$ nicht vollständig in CO_2 umgewandelt (nach 33 1/3-stündigem Erhitzen in einer durch Hg abgesperrten Glasröhre waren in 15 ccm Gas 22 ccm CO_2 und 15 ccm CO enthalten), bei Ggw. von KOH und $CaCl_2$ bis auf eine geringe Spur, während bei Ggw. von N stets ein Teil unangegriffen bleibt. Bei Ggw. von W. bildet sich auch H durch Rk. des Eisens. W. MÜLLER (*Pogg.* **144**, 609; *J. B.* **1871**, 295). Die Gleichgewichtskurve des Vorganges: $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$ hat ein Maximum bei 490°, die des Vorganges: $FeO + CO = Fe + CO_2$ ein Minimum bei 680°. Bei Atmosphärendruck können CO, CO_2, FeO und Fe_3O_4 zusammen mit Kohle bei etwa 647°, Fe und FeO mit Kohle bei 685° bestehen. Zwischen diesen Tempp. ist Kohle mit FeO, darüber mit Fe, darunter mit Fe_3O_4 verträglich. Die Reduktion des FeO zu Fe findet am leichtesten statt, d. h. es genügt die geringste Konz. von CO im Verhältnis zu CO_2 (59% CO), bei 680°.

Bei niederen und höheren Tempp. ist ein höherer Gehalt an CO nötig. Fe_3O_4 ist am schwersten reduzierbar bei 490°, indem bei dieser Temp. im Gase mindestens ein Verhältnis von $CO : CO_2 = 47 : 53$ bestehen muß. E. BAUR u. A. GLAESSNER (*Z. physik. Chem.* **43**, 354; *C.-B.* **1903** I, 1110). Fe_2O_3 wird reduziert, das Fe vereinigt sich aber mit C aus dem CO, während CO_2 gebildet wird. Durch H reduziertes Fe nahm bei achttägigem Glühen in CO 70.23% C auf und bildete nun zwei Substanzen, eine äußere zusammengesinterte eisengraue mit 99.95% Fe und eine innere pulverförmige samtschwarze mit 77.50% Kohlenstoff. STAMMER. Die Reduktion des Fe_2O_3 wird durch die Ggw. von N in hohem Grade beeinträchtigt. W. MÜLLER (*Pogg.* **133**, 336; *Z. Chem.* [2] **4**, 605; *J. B.* **1868**, 134). Die Reduktion des aus $FeSO_4$ erhaltenen Fe_2O_3 beginnt bei 202°, die des aus $Fe(OH)_3$ dargestellten bei 220°, die von Fe_3O_4 bei 200°, die von $Fe_{16}O_{17}$ bei 275°. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF. CO, welches mehrmals über gefälltes Fe_2O_3 bei gelinder Rotglut geleitet wird, erfährt, solange Fe_2O_3 zugegen ist, allmählich nahezu vollständige Oxydation zu CO_2. Solange noch Fe_3O_4 im Überschusse vorhanden ist, enthält das Gasgemisch $^2/_3$ CO und $^1/_3$ CO_2. Ist das Fe_3O_4 vollkommen verbraucht und nur noch FeO zugegen, so besteht das Gemisch der Gase aus 1 T. CO_2 und 2 T. CO. Wenn vollständig reduziertes Fe vorliegt, bildet sich bei allmählich erfolgender Abkühlung CO_2 unter Abscheidung von Kohle, wahrscheinlich infolge der Zers. von Eisenkarbonyl. J. BRAITHWAITE (*Chem. N.* **72**, (1895) 211; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 7; *C.-B.* **1895** II, 1067). Die Rk. der Zers. des CO durch Fe_2O_3 ist eine Funktion der Zeit und hängt außerdem von der Menge des Fe_2O_3 ab. Die Menge des entstandenen CO_2 wächst regelmäßig, und die Zers. ist schließlich vollständig. Gasförmiges CO, welches mittels Durchleiten durch ein 25 cm langes, auf Rotglut erhitztes Kupferrohr, durch ein Rohr mit wss. KOH und durch ein Rohr mit festem KOH, ferner durch Barytwasser gereinigt und durch H_2SO_4 getrocknet worden war, wurde in eine mit fein verteiltem Fe_2O_3 gefüllte Röhre von 15 mm Durchmesser und 60 bis 70 mm Länge, welche an beiden Enden ausgezogen war, geleitet. Wenn das Fe_2O_3 vollkommen reduziert war, und eine Abscheidung von Kohle stattfand (nach ungefähr einer Stunde), wurde das Rohr geschlossen und mehr oder weniger lange auf 445° erhitzt. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Menge des Fe_2O_3	8 Minuten		40 Minuten		64 Minuten		80 Minuten		3 Stunden		6 Stunden		7 Stunden	
	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO	CO_2	CO
0.0673 g	30.2	69.8	57.4	42.6			87.0	13.0	94.8	5.2	100			
0.0224 g	16.1	83.9			62.9	37.1							100	
0.0022 g	2.9	97.1			36.6	63.4					52.3	47.7		

O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **128**, 98; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, 269; *C.-B.* **1899** I, 406 u. 916). Bei 650° ist die Zers. des CO begrenzt. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **128**, 822; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, 463; *C.-B.* **1899** I, 962; II, 10). Bei 800° und unter Anwendung eines Porzellanrohres enthielt das Gasgemenge nach acht Minuten 3.2% CO_2 und 96.8% Kohlenoxyd. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **128**, 1522; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, 712; *C.-B.* **1899** II, 244 u. 516). Fe_2O_3 wird zwischen 200° und 1200° vollständig zu metallischem, mehr oder weniger karburiertem Fe reduziert. G. CHARPY (*Compt. rend.* **137**, 122; *C.-B.* **1903** II, 548). Wenn man CO über ein auf 300° bis 400° erhitztes Eisenmineral leitet, so wird das Fe_2O_3 von der äußeren Oberfläche aus fortschreitend reduziert; sobald jedoch irgend ein Teil der äußeren Rinde zu Metall reduziert ist, bekommt das Mineral Spalten, schwillt auf und bedeckt sich mit pulverförmiger Kohle. Je mehr die Reduktion sich ihrer Grenze nähert, um so weniger reichlich wird die Abscheidung von Kohle, und sie wird wahrscheinlich ganz aufhören, sobald das gesamte Fe vollständig reduziert ist. Die B. der stets eisenhaltigen Kohle ist das Resultat einer Art von Spaltung des CO nach: $3FeO + CO = Fe_3O_4 + C$ und: $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$. Spateisenstein und FeO werden durch CO sofort unter B. von viel eisenhaltiger Kohle reduziert; erhitzt man dabei auf lebhafte Rotglut, so hört die Abscheidung von Kohle auf, ja die vorher abgeschiedene verbrennt wieder, wenn noch nicht reduziertes Fe_2O_3 vorhanden ist. Bei dem Hochofenprozeß scheidet sich

die Kohle auf dem Mineral in dem oberen Teile des Ofens ab und erleichtert die Reduktion in dem mittleren Teile. Vielleicht sind durch die Rk. von CO auf Fe_2O_3 gewisse natürliche Graphite entstanden. L. GRUNER (*Compt. rend.* **73**, 28; *Z. Chem.* [2] **7**, 347; *C.-B.* **1871**, 524; *Dingl.* **202**, 160; *Instit.* **39**, 12; *J. B.* **1871**, 266). Beim Erhitzen eines stark eisenhaltigen Steinmaterials (Marke „Glenboig") im Strome von CO auf 450° bis 500° zeigten sich in einem Falle nach 4 Tagen die ersten Spuren von Rißbildung und von C, wonach die Zerstörung schneller weiter schritt, während sich in einem anderen Falle nach 17 Tagen nur eine geringe Wkg. zeigte. Die Kohlenausscheidung aus dem CO der Gichtgase im Hochofen findet zwischen 300° und 650° statt; ihr Maximum liegt bei etwa 500°. B. OSANN (*St. u. Eisen* **27**, (1907) 1626; *C.-B.* **1908** I, 70). — NiO wird zu Ni_2O reduziert. L. BELL. Die Reduktion von NiO beginnt bei 120°, die von Ni_9O_{11} bei 30°. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF. — Co_3O_4 wird bei der Hitze des Bleibades unter Abscheidung von Kohle zu Co und zu Co_2O reduziert. L. BELL. Die Reduktion von CoO durch CO beginnt bei 155°, die von $Co_{12}O_{19}$ unterhalb —11°. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF. Auch bei den Oxyden von Ni und Co wächst, wie bei Fe_2O_3 (s. S. 577), bei 445° die Menge des zersetzten CO mit der Zeit und ist ebenfalls von der Menge des vorhandenen Metalloxyds abhängig; im allgemeinen erfolgt völlige Zers. des CO in kürzerer Zeit als bei Fe_2O_3. Man kommt auch zur vollständigen Zers. des CO, wenn man Holzkohle in Cl zur Entfernung des H calciniert, zerkleinert, mit einer Lsg. der Nitrate von Ni oder Kobalt tränkt und glüht. Allerdings muß man in diesem Falle sehr lange erhitzen. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **128**, 307; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, 269; *C.-B.* **1899** I, 556 u. 916). Bei 650° ist die Zers. begrenzt, und bei der Verwendung von Kobaltoxyd hört die Rk. auf, wenn das Gasgemisch 61% CO_2 und 39% CO enthält. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **128**, 822; *C.-B.* **1899** I, 962; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, 463; *C.-B.* **1899** II, 10). Auch bei 800° ist die Zers. des CO durch die Oxyde von Ni und Co eine Funktion der Zeit. Die Menge des CO_2 wächst in regelmäßiger Weise. Die Rk. ist begrenzt, wenn das Gemenge 7% CO_2 und 93% CO enthält. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 800° größer als bei 650°, denn während man bei 650° sechs Stunden lang erhitzen muß, um die Grenze zu erreichen, genügt bei 800° zweistündiges Erhitzen. Unter Verwendung eines Porzellanrohres wurden folgende Resultate erhalten:

	Kobaltoxyd		Nickeloxyd	
Zeit	CO_2	CO	CO_2	CO
8 Minuten	4.4	95.6	3.0	97.0
30 „	5.5	94.5	4.8	95.2
45 „	5.6	94.4		
2 Stunden 15 Minuten	7.0	93.0	6.3	93.7
4 „	6.5	93.5	6.7	93.3

O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **128**, 1522; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, 712; *C.-B.* **1899** II, 244 u. 516). — Cu_2O wird bei 300° vollständig zu Cu, SCHLAGDENHAUFFEN u. PAGEL; CuO leicht zu Metall reduziert, STAMMER; bei der Temp. des schmelzenden Zn nicht ganz (die M. enthielt nach siebenstündigem Erhitzen noch 1.9% Sauerstoff). L. BELL. Die Reduktion des gefällten CuO durch CO beginnt bei 60°, die des aus $Cu(NO_3)_2$ bereiteten bei 125° und die des durch Rösten von Cu erhaltenen bei 146°. Die Reduktion von Cu_2O durch CO beginnt bei 110°. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF. Beginn der Reduktion von CuO durch CO bei 160° nach 12 Minuten, bei 130° nach 35 Minuten, bei 108° nach 6.25 Stunden, bei 100° nach 7.5 Stunden, bei 83° nach 11 Stunden. C. R. A. WRIGHT, A. P. LUFF u. E. H. RENNIE (*J. Chem. Soc.* **35**, 475; *J. B.* **1879**, 28). Bei Ggw. von palladiniertem CuO beginnt CO bei 100° bis 105° zu verbrennen; in einer Stunde sind bei t° x ccm CO verbrannt:

t°	125 bis 130	135 bis 140	145 bis 150	155 bis 160	175 bis 180	195 bis 200
x	56.4	86.1	196.7	425.1	599.5	654.9

E. D. CAMPBELL (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 681; *C.-B.* **1896** I, 19). — Ag_2O wird bei 60° vollständig zu Ag reduziert. SCHLAGDENHAUFFEN u. PAGEL. S. dagegen A. GAUTIER (*Compt. rend.* **128**, 487; *C.-B.* **1899** I, 759). Feuchtes Ag_2O nimmt CO langsam und unter B. eines schwarzen Pulvers nach: $2Ag_2O + CO = Ag_4CO_3$ auf, das mit $CH_3.COOH$ nicht sofort, sondern erst allmählich CO_2

entwickelt und mit H_2SO_4 nach: $Ag_4CO_3 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + Ag_2 + CO_2 + H_2O$ reagiert. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **126**, 871; *C.-B.* **1898** I, 961). CO reduziert Ag_2O bei gewöhnlicher Temp. unter Ausschluß von Feuchtigkeit sofort und unter starker Wärmeentwicklung nach: CO (Gas) + Ag_2O (fest) = $Ag_2 + CO_2$ .... + 61.2 Kal. Häufig muß Ag_2O zur Einleitung der Rk. an einer Stelle auf 40° bis 50° erwärmt werden. In Ggw. von W. erfolgt ebenfalls Reduktion, aber schwierig und langsam. Leitet man CO in eine farblose Lsg. von Ag_2O in NH_3 ein, so färbt sich die Fl. unter Abscheidung von Ag schwarz. H. DEJUST (*Compt. rend.* **140**, 1250; *C.-B.* **1905** II, 21). — CeO_2, in H_2SO_4 gelöst, wird bei 0° und 100° nicht angegriffen. F. C. PHILLIPS. — Einw. eines Gemisches von CO und Cl auf Oxyde: H. QUANTIN (*Compt. rend.* **104**, 223; *J. B.* **1887**, 380).

h) *Gegen Sulfide, Chloride und Jodide.* — Die Sulfide von Pb, Fe und Cu werden nicht verändert. STAMMER.

NH_4Cl wird nicht verändert. STAMMER. — Beim Durchleiten von CO durch sd. $SbCl_5$ bildet sich schnell (quantitativ schwierig) $COCl_2$ neben Antimontrichlorid. A. W. HOFMANN (*Ann.* **70**, 139; *Chem. Soc. Quart. J.* **2**, 36; *Pharm. C.-B.* **1849**, 593; *J. B.* **1849**, 355). BUTLEROW (*Z. Chem.* **1863**, 484) erhielt so nur Spuren von $COCl_2$, während KRAUT (5. Aufl. dieses Handb., I, 2, 386) die Darst. von $COCl_2$ auf diese Weise bei Belichtung mit Magnesiumlicht ohne Schwierigkeit gelang. — $PbCl_2$ wird nicht verändert, STAMMER; unter B. von $COCl_2$ reduziert. GÖBEL (*J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 388). In trocknem CO zur Rotglut erhitzt, verliert $PbCl_2$ nichts an Gew.; in feuchtem tritt Gewichtsabnahme und B. von HCl auf. A. G. BLOXAM (*Chem. N.* **52**, 183; *J. B.* **1885**, 456). — $CuCl_2$ wird beim Erhitzen in CO nicht verändert. STAMMER. Über die Einw. von CO auf CuCl, s. S. 564. — AgCl wird nicht verändert, STAMMER; unter B. von CO reduziert. GÖBEL. Es erleidet in trockenem CO bei Rotglut keine Gewichtsabnahme. A. G. BLOXAM. — Aus Lsgg. von $AuCl_3$ wird bei 0° und bei 100° unter Entw. von CO_2 braunes Metall gefällt. Bei Ggw. von KOH tritt sofortige Reduktion ein. F. C. PHILLIPS. — Darst. von roten kolloidalen Au-Lsgg. durch Einw. von CO auf wss. Lsgg. von Goldchlorid: J. DONAN (*Monatsh.* **26**, 525; *C.-B.* **1905** I, 21). — Bildet mit $PtCl_2$ eine kristallinische Verbindung. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **66**, 666; *J. B.* **1868**, 277). S. noch besonders: W. PULLINGER (*Ber.* **24**, 2291; *C.-B.* **1891** II, 453); F. MYLIUS u. F. FOERSTER (*Ber.* **24**, 2424; *C.-B.* **1891** II, 454); F. FOERSTER (*Ber.* **24**, 3751; *C.-B.* **1892** I, 276). [Näheres s. ds. Handb. unter „Platin und Kohlenstoff".] Lsgg. von $PtCl_4$ werden in der Kälte und bei 100° unter Entw. von CO_2 angegriffen. Es bildet sich ein niederes Chlorid unter Dunkelfärbung; in Tagen oder Wochen fällt das Metall mitunter vollständig aus. F. C. PHILLIPS. — Lsgg. von $PdCl_2$ werden sehr schnell reduziert. J. v. FODOR (*Dingl.* **237**, 456; *C.-B.* **1880**, 669; *J. B.* **1880**, 1172). F. C. PHILLIPS. Die Zers. erfolgt nach: $PdCl_2 + H_2O + CO = Pd + 2HCl + CO_2$; bei umsichtigem Arbeiten sind mit Hilfe dieser Rk. noch 0.01 ccm = 0.0000125 g CO nachweisbar. CL. WINKLER (*Z. anal. Chem.* **28**, 269; *Ber.* **22**, Ref. 508; *C.-B.* **1889** II, 190). [Weitere Literatur, s. S. 584.] Darst. kolloidaler Lsgg. von Pd durch Kohlenoxyd: J. DONAN (*Monatsh.* **27**, 71; *C.-B.* **1906** I, 1227). — $RhCl_3$ wird in der Kälte nicht, bei 100° langsam reduziert. — Aus $IrCl_4$ wird langsam Ir ausgeschieden. FRANCIS C. PHILLIPS.

Gibt mit AsJ_5 oder PbJ_2 beim Erhitzen kein Kohlenoxyjodid. S. P. COWARDINS (*Chem. N.* **48**, 97; *J. B.* **1883**, 337).

i) *Gegen andere Salze.* — Reduziert beim Glühen KNO_3 und $Ba(NO_3)_2$ unter B. von Oxyd und Karbonat. STAMMER (*Pogg.* **82**, 135; *Pharm. C.-B.* **1851**, 363; *Ann.* **80**, 243; *J. B.* **1851**, 307). Wirkt auf schmelzendes KNO_3 nicht ein. A. VOGEL JR. (*N. Jahrb. Pharm.* **4**, 1; *J. B.* **1855**, 334). — Reduziert eine ammoniakalische Lsg. von $AgNO_3$. Man setzt zu einer verd. Lsg. von $AgNO_3$ tropfenweise verd. NH_3, bis der entstandene Nd. eben wieder aufgelöst ist, und hört dann sofort mit dem Zusatze des NH_3 auf. Läßt man in diese Fl. einige Blasen

von CO eintreten, so wird sie selbst in der Kälte braun, und beim Kochen entsteht ein schwarzer Nd. Die sehr empfindliche Rk. tritt auch mit einer wss. Lsg. von CO ein. BERTHELOT (*Compt. rend.* **112**, 597; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 132; *Ber.* **24**, *Ref.* 348; *C.-B.* **1891** I, 779; II, 646). 0.5 Vol.-% CO liefern noch eine deutliche Braunfärbung, 0.10 wirken noch ein. J. HABERMANN (*Z. angew. Chem.* **1892**, 323; *C.-B.* **1892** II, 197; *Pharm. C.-H.* **37**, (1896) 844; *C.-B.* **1897** I, 262). Die Lsg. von $AgNO_3$ in NH_3 wird unter B. von $(NH_4)NO_2$ und Ag zersetzt. F. C. PHILLIPS (*Am. Chem. J.* **16**, 255; *Ber.* **27**, *Ref.* 728; *Z. anorg. Chem.* **6**, 244; *C.-B.* **1894** I, 946; II, 5). S. a. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **126**, 871; *C.-B.* **1898** I, 961).

Die Sulfate von K, Na, Mg, Sr und Ba liefern beim Glühen in CO und Wasserdampf unter Entw. von CO_2 und H_2S, aus welchem sich bei der hohen Temp. fein verteilter S abscheiden kann, die freien Basen. Diese Rk. beruht darauf, daß CO zunächst Sulfide bildet, die dann durch den Wasserdampf weiter zersetzt werden. JACQUEMIN (*Compt. rend.* **46**, 1164; *Dingl.* **149**, 275; *J. prakt. Chem.* **74**, 441; *J. B.* **1858**, 86). — Das aus $KHSO_4$ entweichende SO_3 wird vollständig zu SO_2 reduziert; K_2SO_4 wird in K_2S verwandelt. STAMMER. K_2SO_4 wird weder bei dunkler Rotglut, noch bei einer Temp., bei welcher Glas erweicht, zu K_2S reduziert. LEVOL (*J. Pharm.* [3] 22, 289; *J. B.* **1852**, 324). Bei Rotglut wird K_2SO_4 durch CO in ein Polysulfid umgewandelt, welches einige Rußflocken einschließt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *J. B.* **1883**, 335). Die Rk. verläuft nach: $K_2SO_4 + 4CO = K_2S + 4CO_2$ unter der beträchtlichen Entw. von 16.6 Kal. und verlangt eine viel höhere Temp. als die mit H; sie läßt sich in Glasröhren nicht mehr ausführen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **110**, 1106; *Ber.* **23**, *Ref.* 447; *C.-B.* **1890** II, 38). — Na_2SO_4 wird durch CO bei der Temp. der BERZELIUS-Lampe nicht verändert. STAMMER. Bei dunkler Rotglut findet im Glasrohr bei Ggw. von Feuchtigkeit keine Einw. statt; bei heller Rotglut und Anwesenheit von Feuchtigkeit entsteht Sulfit und Sulfid; bei heller Rotglut reagiert das SiO_2 des Glases, besonders bei Ggw. von Feuchtigkeit, auf das Sulfit und Sulfid und gibt Silikat, SO_2 und H_2S, welche letztere dann S abscheiden; die Einw. des CO liefert wahrscheinlich direkt Sulfid, da kein SO_2 nachgewiesen werden kann; der Umfang dieser letzteren Rk. ist sehr gering, selbst bei einer Temp., bei welcher das Glas durch das Sulfat, Sulfit und Sulfid angegriffen wird; Karbonat wird unter diesen Bedingungen nicht gebildet. W. SMITH u. W. B. HART (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 643; *J. B.* **1886**, 2054). Die Rk. verläuft nach: $Na_2SO_4 + 4CO = Na_2S + 4CO_2$ unter Entw. von 17.6 Kal., verlangt eine viel höhere Temp. als die mit H und läßt sich in Glasröhren nicht mehr ausführen. BERTHELOT. — $BaSO_4$ und $CaSO_4$ werden zu Sulfid reduziert. STAMMER. CO veranlaßt beim Glühen von Knochenkohle die B. von CaS aus dem in der Kohle enthaltenen $CaSO_4$ schon unter 600°. A. HERZFELD u. K. STIEPEL (*Z. Ver. Zuckerind.* **1897**, 921; *C.-B.* **1897** II, 1121). — $MgSO_4$ wird nicht verändert. — Gebrannter Alaun zeigt beim Erhitzen in CO keine anderen Erscheinungen als seine einzelnen Bestandteile. — $MnSO_4$ wird in MnO und MnS verwandelt. — Aus $ZnSO_4$ entsteht ZnO. — $PbSO_4$ liefert PbS und Pb. — $FeSO_4$ wird zu Fe_2S und Fe reduziert. — $CuSO_4$ wird in Metall verwandelt. — Ag_2SO_4 wird zu Ag reduziert. — $BaSeO_4$ liefert $BaCO_3$ und Selen. STAMMER.

Wirkt auf $Ca(OBr)_2$ nicht ein. — KJO_3 wird bei 593° noch nicht reduziert. F. C. PHILLIPS. — $Pb_3(PO_4)_2$, $FePO_4$ und $Cu_3(PO_4)_2$ werden nicht verändert. — K_2CO_3 wird nicht angegriffen. — $K_2C_2O_4$ verwandelt sich beim Erhitzen in CO unter Abscheidung von viel C und Entw. von CO_2 in Karbonat. STAMMER.

K_2CrO_4 liefert eine Verb. von K_2O mit Cr_2O_3 und Karbonat. $PbCrO_4$ gibt Cr_2O_3 und Blei. STAMMER. — Wird CO über einer neutralen Lsg. von $KMnO_4$ im Reagensglase aufbewahrt, so wird es im Verlaufe von einigen Tagen vollständig zu CO_2 oxydiert, während sich in der Fl. braune

Flocken abscheiden. Aus 20 ccm einer 5%igen sauren Lsg. von $KMnO_4$ und 39.5 ccm CO entwickelten sich bei 23.5 stündigem Schütteln 14.5 und 11.5 ccm O. Die an und für sich geringe Entw. von O aus einer sauren Lsg. von $KMnO_4$ erfährt also durch CO eine enorme Vermehrung. V. MEYER u. M. VON RECKLINGHAUSEN (*Ber.* **29**, 2549; *C.-B.* **1896** II, 1081). S. a. H. HIRTZ u. V. MEYER (*Ber.* **29**, (1896) 2828; *C.-B.* **1897** I, 15). Diese Rk. ist vielleicht auf B. von Peroxyd zurückzuführen. C. ENGLER u. W. WILD (*Ber.* **30**, 1681; *C.-B.* **1897** II, 472). $KMnO_4$ wird in neutraler, alkal. und saurer Lsg. leicht reduziert. F. C. PHILLIPS. Eine mit HNO_3 angesäuerte und mit $AgNO_3$ versetzte Lsg. von $KMnO_4$ wird durch CO entfärbt. Diese Rk. ist sehr empfindlich. A. MERMET (*Compt. rend.* **124**, 621; *C.-B.* **1897** I, 827). — Natriumarsenat und -antimonat geben As bzw. Antimon. STAMMER. — Lsgg. von K_2RuO_4 werden schnell zu schwarzem pulvrigen Ru reduziert. F. C. PHILLIPS.

k) *Gegen organische Verbindungen.* — CO und CH_4 liefern Propylen. BERTHELOT (*Compt. rend.* **54**, 515; *Instit.* **30**, 78; *Répert. Chim. appl.* **4**, 134 u. 171; *Ann.* **123**, 207; *J. prakt. Chem.* **87**, 51; *Z. Chem.* **1862**, 338; *C.-B.* **1862**, 797; *J. B.* **1862**, 438). Gemenge von CO und CH_4 lieferten beim Durchleiten durch ein glühendes Porzellanrohr C_2H_2 nach: $CH_4 + CO = C_2H_2 + H_2O$. ODLING bei WATT's (*Dict.* **1**, 111). Als ein Gemenge von CO mit Naturgas (mit 95.40% CH_4, 0.20% CO_2 und 4.4% N) nach der Entfernung des CO_2 durch eine mit Knochenkohle gefüllte und bis zum Erweichen erhitzte Porzellanröhre geleitet wurde, konnte keine Spur von C_2H_2 nachgewiesen werden. F. C. PHILLIPS. CO und CH_4 verbinden sich im Ozonisator schnell zu Acetaldehyd nach: $CO + CH_4 = CH_3.CHO$. Der Aldehyd verschwindet später infolge Kondensation zu Aldol. S. M. LOSANITSCH u. M. Z. JOVITSCHITSCH. CO und CH_4 liefern unter dem Einflusse von Effluvien (am besten in einem App. mit nahen Wänden) eine aldehydartige Substanz. A. DE HEMPTINNE. — Gleichgewichte zwischen CO, CH_4, H und N bei der Explosion organischer Explosivstoffe: SARRAU u. VIELLE (*Compt. rend.* **105**, 1222; *J. B.* **1887**, 47). — C_2H_6 und CO liefern in einer Kältemischung unter dem Einflusse von Effluvien in Apparaten mit nahen Wänden ein Aceton, vermutlich nach: $CO + C_2H_6 = C_3H_6O$, und eine ziemlich große Menge von Aldehyd. A. DE HEMPTINNE. — Einw. stiller Entladungen auf ein Gemenge von C_2H_4 und CO: S. M. LOSANITSCH (*Ber.* **40**, (1907) 4656; *C.-B.* **1908** I, 329). — Die Entflammbarkeit von Gemischen von CO und C_2H_2 folgt dem gleichen Gesetze wie diejenige von CO mit H (s. S. 567). H. LE CHATELIER u. BOUDOUARD. Bei der Einw. von CO oder CO enthaltenden Verbb. auf C_2H_2 bildet sich reiner amorpher C nach: $C_2H_2 + CO = 3C + H_2O$ (s. S. 481). A. FRANK (*D. R.-P.* 112416 (1899); *C.-B.* **1900** II, 827). Einw. der stillen elektrischen Entladung auf Gemenge von CO mit C_2H_2 und mit Benzol: S. M. LOSANITSCH (*Ber.* **41**, 2683; *C.-B.* **1908** II, 1256). — CS_2 im Gemenge mit CO entzündet sich bei 210°. Spuren von C_2H_4, schon 0.1%, heben die Leichtentzündlichkeit auf. FRANKLAND (*Chem. N.* **6**, 3; *J. B.* **1862**, 691). CS_2 und CO verbinden sich im Ozonisator sehr schnell (innerhalb weniger Minuten) ohne Volumänderung zu CS und COS. S. M. LOSANITSCH u. M. Z. JOVITSCHITSCH. Die bei dieser Einw. entstehende gelbe Reaktionsmasse, ein Gemisch der Kondensationsprodukte von CS_2 und CO (CO_2 entsteht nicht) ist z. T. in W. l.; die Lsg. reagiert sauer und enthält eine Oxysulfosäure, welche durch sd. HNO_3 zu H_2SO_4 oxydiert wird. BERTHELOT (*Compt. rend.* **129**, 133; *C.-B.* **1899** II, 412; *Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, 145; *C.-B.* **1900** I, 497). S. a. S. M. LOSANITSCH (*Ber.* **40**, (1907) 4656; *C.-B.* **1908** I, 329). — Ein Gemenge von CCl_4 und CO liefert beim Überleiten über Bimsstein bei 350° bis 400° $COCl_2$ nach: $2CCl_4 + CO = COCl_2 + C_2Cl_4$. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **66**, (1868) 667 u. 747; **69**, (1869) 352; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, (1868) 188; **12**, (1869) 198; *Ber.* **2**, 218; *C.-B.* **1869**, 128 u. 623; *Ann.* **154**, (1870) 375; *J. B.* **1868**, 174). — Natriumäthyl bildet Diäthylketon. J. A. WANKLYN (*Phil. Mag.* [4] **31**, 305; *J. B.* **1866**, 311; *Ann.* **140**, 211; *C.-B.* **1866**, 494; **1867**, 234). —

C_2H_5ONa verwandelt sich durch CO bei 100° in Formiat. GEUTHER (*Ann.* **109**, (1859) 73; *J. B.* **1858**, 400); LIEBEN (*Répert. Chim. appl.* **1**, 378; *Ann.* **112**, 326; *J. B.* **1859**, 444). CO ist bei 100° ohne Einw. auf Natriumäthylat. J. A. WANKLYN (*Proc. Roy. Soc.* **9**, 697; *Ann.* **110**, (1859) 111; *J. B.* **1858**, 400). Bei der Absorption von CO durch C_2H_5ONa bildet sich neben H.COOH etwas Propionsäure. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 463; *Répert. Chim. appl.* **3**, 392; *J. Pharm.* [3] **39**, 440; *J. B.* **1861**, 107). S. a. J. A. WANKLYN (*Phil. Mag.* [4] **31**, 505; *Ann.* **137**, 256; **140**, 211; *J. Chem. Soc.* [2] **4**, 13 u. 326; *Chem. N.* **12**, 303; *Z. Chem.* [2] **2**, 249 u. 567; *J. prakt. Chem.* **99**, 423; *C.-B.* **1866**, 494; **1867**, 234; *Ann. Chim. Phys.* [4] **8**, 468; *Bull. soc. chim.* [2] **6**, 206; *J. B.* **1866**, 311). Wasserfreies C_2H_5ONa absorbiert CO unter B. von Äthylformiat neben einer kleinen Menge von Propionat. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, 1; *Ann.* **147**, 124; *J. B.* **1867**, 388). C_2H_5ONa wirkt gegen 200° nicht unerheblich absorbierend auf CO ein. V. MERZ u. J. TIBIRIÇÁ. — Durch Einw. von CO auf die Natriumalkoholate der niederen Alkohole bei hoher Temp. entstehen entsprechend der B. von H.COOH aus CO und NaOH die Säuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe, z. B. nach: $CO + C_2H_5ONa = C_3H_5O_2Na$; bei Einw. auf die Alkoholate höherer Reihen, z. B. auf Natriumamylat, substituierte Säuren derselben Reihe, z. B. substituierte Valeriansäuren. A. GEUTHER (*Ann.* **202**, 288; *Ber.* **13**, 1356; *J. B.* **1880**, 749). W. PÖTSCH (*Ann.* **218**, 56; *Ber.* **16**, 1369; *J. B.* **1883**, 1014). M. SCHROEDER (*Ann.* **221**, 34; *Ber.* **16**, 2761; *J. B.* **1883**, 841). Einw. von CO auf Natriumalkoholate allein und bei Ggw. von fettsauren Salzen: W. A. BEATTY (*Am. Chem. J.* **30**, 224; *C.-B.* **1903** II, 933). — Aus C_6H_5ONa und CO konnte Benzoesäure nicht, sondern nur H.COOH und Spuren von Salicylsäure erhalten werden. V. MERZ u. J. TIBIRIÇÁ. — Trockenes CO wird durch in A. gelöstes $Ba(OC_2H_5)_2$ langsam unter B. von Baryumäthylformiat absorbiert. BERTHELOT.

Chemisches Verhalten von Gemischen von CO und CO_2, s. S. 671.

G. Konstitution. — C ist in CO zweiwertig. J. A. R. NEWLANDS (*Chem. N.* **13**, 229; *J. B.* **1866**, 15). — Über die Konstitution des CO bei Annahme von dreiwertigem Sauerstoff: J. A. WANKLYN (*Chem. N.* **70**, 88; *Ber.* **27**, *Ref.* 854; *C.-B.* **1894** II, 546), von vierwertigem Sauerstoff: J. H. HEYES (*Phil. Mag.* [5] **25**, 221; *J. B.* **1888**, 79); J. W. BRÜHL (*Ber.* **28**, (1895) 2865). — Vgl. a. noch A. GEUTHER u. R. RÜBENCAMP (*Ann.* **225**, 267; *J. B.* **1884**, 1028); L. MOND (*Monit. scient.* [4] **6** II, 185; *C.-B.* **1892** II, 1062); D. LAGERLÖF (*J. prakt. Chem.* [2] **69**, (1904) 273 u. 513; **70**, (1904) 521; *C.-B.* **1905** I, 325).

H. Physiologisches Verhalten. — Außerordentlich giftig. Kleine Tiere sterben in CO augenblicklich; eingeatmet erregt es, selbst wenn es zu 1/4 mit Luft gemengt ist, H. DAVY, sogleich Schwindel und Anwandlung von Ohnmacht. CLEMENT u. DESORMES. — Näheres über die Einw. auf den tierischen Organismus besonders (alphabetisch geordnet) bei: R. BIEFEL u. TH. POLECK (*Z. Biol.* **16**, 279; *J. B.* **1880**, 1125; *Ber.* **14**, (1881) 2700); CHENOT (*Compt. rend.* **38**, 735 u. 830; *Instit.* **22**, 151; *J. B.* **1854**, 299); V. DESPLATS (*J. de l'anatom.* **22**, 213; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 292); H. DRESER (*Arch. exp. Path.* **29**, 119; *C.-B.* **1890** II, 716); FERCHLAND u. VAHLEN (*Arch. exp. Path.* **48**, 106; *C.-B.* **1902** II, 463); C. FLEIG (*Compt. rend.* **146**, 776; *C.-B.* **1908** I, 1901); G. GAGLIO (*Ann. Chim. Farm.* [4] **4**, 146; *J. B.* **1886**, 1840; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 389); A. GÄRTNER (*J. Gasbel.* **43**, 268 u. 332; *C.-B.* **1900** I, 1168 u. 1231); J. GEPPERT (*Dtsch. med. Wchschr.* **1892**, Nr. 19; *C.-B. med. Wiss.* **30**, 570; *C.-B.* **1892** II, 368); P. GIACOSA (*Atti di Torino* **38**, (1903); *C.-B.* **1904** I, 735); N. GRÉHANT (*Compt. rend.* **91**, 858; *J. B.* **1880**, 1125; *Compt. rend.* **102**, 825; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 357; *Compt. rend. Soc. Biol.* **1886**, 166 u. 182; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 388; *Compt. rend.* **106**, 289; *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 144; *J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 451; *Compt. rend.* **114**, 309; *Ber.* **25**, *Ref.* 345; *C.-B.* **1892** I, 900; *C.-B. Physiol.* **6**, 414; *C.-B.* **1892** II, 873; *Compt. rend.* **116**, 235; *C.-B.* **1893** I, 584; *Compt. rend.* **125**, (1897) 735; *C.-B.* **1898** I, 67); GRÉHANT u. QUINQUAND (*Compt. rend.* **97**, 330; *J. B.* **1883**, 1486); F. GREIFF (*Viertelj. ger. Med.* **52**, 359; *Arch. Hyg.* **10**, 231; *C.-B.* **1890** I, 868); M. GRUBER (*Dingl.* **241**, 219; *J. B.* **1881**, 1261; *Repert. anal. Chem.* **1884**, 27; *J. B.* **1884**, 1586); H. HAERTEL (*Dissert., Berlin* **1897**; *C.-B.* **1897** II, 529); A. HERZEN (*Arch. Physiol.* **30**, 295; *Ber.* **16**, 1106; *J. B.* **1883**, 1498); E. HOKE (*Arch. exp. Path.* **56** 201; *C.-B.* **1907** II, 829); A. KAST (*Z. physiol. Chem.* **12**, 267; *J. B.* **1888**, 2428); K. KATSNYAMA (*Z. physiol.*

Chem. **34**, (1901) 83; *C.-B.* **1902** I, 59); E. Kreis (*Arch. Physiol.* **26**, 425; *J. B.* **1881**, 1063; *Ber.* **15**, (1882) 382); Kunkel (*C.-B. Physiol.* **1889**, 651; *C.-B.* **1889**, I, 453); H. Letheby (*Pharm. J. Trans.* [2] **3**, 531; *Chem. N.* **5**, 212; *J. B.* **1862**, 49); G. Linossier (*Mém. Soc. Biol.* **41**, 1; *Ber.* **24**, (1891) *Ref.* 164); W. P. Mason (*J. Am. Chem. Soc.* **10**, (1888) 176; *C.-B.* **1889** II, 149); E. Münzer u. P. Palma (*Z. Heilk.* **15**, (1895); *C.-B.* **1896** I, 55); M. Nicloux (*Compt. rend.* **132**, 1501; **133**, 67; *C.-B.* **1901** II, 313 u. 4341); M. v. Pettenkofer (*Ber. Bayer. Akad.* **1887**, 179; *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 67); Th. Poleck (*Repert. anal. Chem.* **1885**, 225; *J. B.* **1885**, 1855); E. Richter (*Dtsch. med. Wchschr.* **18**, 199; *C.-B.* **1890** I, 738); W. Rosenstein (*Arch. exp. Path.* **40**, 363; *C.-B.* **1898** I, 685); R. Rubner (*Arch. Hyg.* **10**, 397; *C.-B.* **1890** II, 27); L. de Saint-Martin (*Compt. rend.* **126**, 533; *C.-B.* **1898** I, 897); Straub (*Arch. exp. Path.* **38**, 139; *C.-B.* **1896** II, 1040); Zoltán v. Vámossy (*Arch. exp. Path.* **41**, 273; *C.-B.* **1898**, II, 1279); A. Wagner (*Repert. anal. Chem.* **1884**, 337; *J. B.* **1884**, 1808); O. Weiss, F. Wachholtz u. F. Worgitzki (*Arch. Physiol.* **112**, 361; *C.-B.* **1906**, II, 141); A. Welzel (*Verh. physik.-med. Ges. Würzburg* **23**, 3; *C.-B.* **1889** II, 942; **1890** I, 738); J. R. Wilson (*Am. J. Pharm.* **65**, Nr. 12; *Chem. N.* **69**, 159; *C.-B.* **1894**, I, 912); St. Zalesky (*Arch. exp. Path.* **20**, 34; *Ber.* **19**, *Ref.* 503; *J. B.* **1886**, 1861).

Hämoglobin geht mit CO eine kristallisierte Verb. (*Kohlenoxydhämoglobin, Carboxyhämoglobin*) ein. Hoppe-Seyler (*Tübing. Unters.* **1**, 224; *J. B.* **1867**, 800). — Näheres besonders [alphabetisch geordnet] bei: Bernard (*Compt. rend.* **47**, 245; *Instit.* **26**, 271; *J. B.* **1858**, 559); H. Bertin-Sats u. J. Moitessier (*Compt. rend.* **113**, 210; **116**, 591; *Ber.* **24**, *Ref.* 787; **26**, *Ref.* 292; *C.-B.* **1891** II, 476; **1893** I, 745; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, 722; *C.-B.* **1893** II, 758); J. Bock (*C.-B. Physiol.* **8**, 385; *C.-B.* **1894** II, 709); Chenot (*Compt. rend.* **38**, 735 u. 830; *Instit.* **22**, 151; *J. B.* **1854**, 299); H. Dreser; P. F. Frankland (*Z. Hyg.* **6**, 13; *C.-B.* **1889** I, 752); G. Gaglio (*Ann. Chimica* [4] **4**, 156; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 389); A. Gamgee (*Proc. Roy. Soc.* **68**, 503; *C.-B.* **1901** II, 1022); A. Gamgee u. Croft Hill (*Ber.* **36**, 913; *C.-B.* **1903** I, 979); P. Giacosa; N. Gréhant (*Compt. rend.* **70**, 1182; **86**, 895; *Dingl.* **230**, 93; *J. B.* **1870**, 905; **1878**, 1007; *Compt. rend. Soc. Biol.* **1886**, 166 u. 182; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 388; *Compt. rend.* **106**, 289; **113**, 289; *Ber.* **21**, *Ref.* 144; **24**, *Ref.* 803; *J. B.* **1888**, 2411; *C.-B.* **1891** II, 633; *J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 451; *Compt. rend.* **114**, 309; *Ber.* **25**, *Ref.* 345; *C.-B.* **1892** I, 900; *Compt. rend. Soc. Biol.* **1892**, 163; *C.-B. Physiol.* **6**, 414; *C.-B.* **1892** II, 873; *Compt. rend.* **118**, (1894) 594; **133**, (1901) 951; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 271; *C.-B.* **1894** I, 829; **1902** I, 217); Gréhant u. Quinquand; A. Gröber (*Arch. exp. Path.* **58**, 343; *C.-B.* **1908** I, 2190); Hoppe-Seyler (*Virchows Arch.* **11**, 288; *C.-B.* **1857**, 577; *J. B.* **1857**, 555; *Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 439; *Z. Chem.* [2] **1**, (1865) 536; *C.-B.* **1865**, 779; *Phil. Mag.* [4] **30**, 456; *J. B.* **1865**, 745); G. Hüfner (*J. prakt. Chem.* [2] **30**, 68; *J. B.* **1884**, 32; *Du Bois Reymonds Arch.* **1895**, 213; *C.-B.* **1895** II, 308; *Arch. exp. Path.* **48**, 87; *C.-B.* **1902** II, 459); G. Hüfner u. W. Küster (*Arch. Anat. Physiol.* **1904**, Suppl. II, 387; *C.-B.* **1905** I, 373); W. Kühne (*Virchows Arch.* **34**, 244; *Z. Chem.* [2] **1**, 746; *J. B.* **1865**, 745); Kunkel; H. Letheby (*Pharm. J. Trans.* [2] **3**, 531; *Chem. N.* **5**, 212; *J. B.* **1862**, 49); L. Lewin, A. Miethe u. E. Stenger (*Arch. Physiol.* **118**, 80; *C.-B.* **1907** II, 245); R. Liebig (*D. R.-P.* 167845 (1904); *C.-B.* **1906** I, 1212); C. Liman (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 132; *J. B.* **1878**, 999); G. Linossier (*Mém. Soc. Biol.* **41**, 1; *Ber.* **24**, (1891) *Ref.* 164); G. P. Menegazzi (*Padova* **1892/93**; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 272); F. Nawrocki (*Z. anal. Chem.* **2**, 117; *J. B.* **1863**, 640; *C.-B.* **1864**, 281); F. Pregl (*Z. physiol. Chem.* **44**, 173; *C.-B.* **1905** I, 1649); T. Saiki u. G. Wakayama (*Z. physiol. Chem.* **34**, (1901) 96; *C.-B.* **1902** I, 58); L. de Saint-Martin (*Compt. rend.* **112**, (1891) 1232; **115**, (1892) 865; *Ber.* **24**, *Ref.* 599; **26**, *Ref.* 23; *C.-B.* **1893** I, 60); E. Salkowski (*Z. physiol. Chem.* **27**, 297; *C.-B.* **1899** II, 263); J. L. Soret (*Compt. rend.* **97**, 1269; *J. B.* **1883**, 251); Th. Weyl u. B. von Anrep (*Ber.* **13**, 1294; *J. B.* **1880**, 1097); St. Zaleskv. — Vgl. a. S. 564 u. 584.

Subkutan eingespritztes H_2O_2 kann in der Blutbahn auf Carboxyhämoglobin reagieren und dieses in CO_2 und Oxyhämoglobin verwandeln. P. Spica u. G. P. Menegazzi (*Ber.* **27**, *Ref.* 272; *C.-B.* **1894** I, 338).

Warnungsapparat gegen Kohlenoxydvergiftungen: Racine (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 555; *Ber.* **22**, *Ref.* 695; *C.-B.* **1889** II, 298).

Assimilation von CO durch grüne Pflanzen: W. B. Bottomley u. Hebert Jackson (*Proc. Roy. Soc.* **72**, 130; *C.-B.* **1904** II, 718). Vgl. a. noch besonders: L. Just (*Forsch. Agrikulturphys.* **5**; *C.-B.* **1882**, 642; *J. B.* **1882**, 1143); G. Linossier (*Compt. rend.* **108**, 820; *Ber.* **22**, *Ref.* 417; *C.-B.* **1889** I, 724; *Mém. Soc. Biol.* **41**, 1; *Ber.* **24**, (1891) *Ref.* 164); A. Marcacci (*Arch. ital. de Biol.* **19**, 140; *Chem. Ztg.* **17**, *Rep.* 169; *C.-B.* **1893** II, 376).

J. Verwendung. — Zum Konservieren von Fleisch. Br. Hunt u. Gamgee; St. Mierzinski. S. a. H. Kolbe (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, 249; *J. B.* **1882**, 1241). Vgl. dagegen H. Nietner u. K. Zimmermann (*D. Klin. Wchschr.*; *Med. C.-B.* **17**, 880; *C.-B.* **1880**, 39; *J. B.* **1880**,

1129). — Zu Heizzwecken. M. CAHEN (*D. R.-P.* 34885 (1885); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 376). — Vgl. a. noch R. S. HUTTON u. J. E. PETAVEL (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 87; *C.-B.* **1904** I, 1128).

K. Metallkarbonyle. — Können nur bei niederer Temp. und mit Hilfe von in feinster Verteilung befindlichen Metallen dargestellt werden. Die Metalle müssen durch Zers. der Oxalate in H bei möglichst niederer Temp. bereitet werden. L. MOND (*Monit. scient.* [4] **6**, II, 185; *C.-B.* **1892** II, 1062). — Brechungsvermögen: R. NASINI u. F. ANDERLINI (*Atti dei Linc.* [5] **3**, I, 49; *C.-B.* **1894** I, 665). — Sie werden schon bei mäßigem Erhitzen unter Entw. von CO zerlegt. L. MOND. — Konstitution: A. J. FERREIRA DA SILVA (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 835; *C.-B.* **1896** II, 414). S. a. R. NASINI (*Gazz. chim. ital.* **26**, (1896) II, 556; *C.-B.* **1898** I, 430). — Näheres über die Darst. und Eigenschaften von Metallkarbonylen, s. ds. Handb. IV, **2**; V, **1**, (Hauptteil und Nachtrag). Vgl. a. S. 570 u. 571.

L. Nachweis und Bestimmung des Kohlenoxyds. a) *Nachweis.* α) *Allgemeine Methoden.* — 1. Durch die beim Verbrennen auftretende blaue Flamme. — 2. Als Phosgen. A. W. HOFMANN (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, 36; *Ann.* **70**, 129; *Pharm. C.-B.* **1849**, 593; *J. B.* **1849**, 335). — 3. Durch Entfärbung von Lsgg. von $KMnO_4$, die mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ versetzt sind. A. MERMET (*Compt. rend.* **124**, 621; *C.-B.* **1897** I, 827). — 4. Mit Cuproverbindungen. Literatur s. S. 564. — 5. Mit ammoniakalischer Silberlösung. BERTHELOT (*Compt. rend.* **112**, 597; *Ber.* **24**, *Ref.* 348; *C.-B.* **1891** I, 779; *Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, 132; *C.-B.* **1891** II, 646); J. HABERMANN (*Z. angew. Chem.* **1892**, 323; *C.-B.* **1892** II, 197; *Pharm. C.-H.* **37**, (1896) 844; *C.-B.* **1897** I, 262); F. C. PHILLIPS (*Am. Chem. J.* **16**, 255; *Ber.* **27**, *Ref.* 728; *C.-B.* **1894** I, 946; *Z. anorg. Chem.* **6**, 244; *C.-B.* **1894** II, 5); F. JEAN (*Compt. rend.* **135**, 746; *C.-B.* **1902** II, 1431). Vgl. a. S. 579. — 6. Mit Goldchlorid. F. C. PHILLIPS; J. DONAN (*Monatsh.* **26**, 525; *C.-B.* **1905** II, 22). — 7. Mit Platinchlorid. F. C. PHILLIPS. — 8. Mit Palladochlorid. J. v. FODOR (*Dingl.* **237**, 456; *C.-B.* **1880**, 669; *J. B.* **1880**, 1172; *Z. anal. Chem.* **22**, 81; *J. B.* **1883**, 1555); E. H. RICHARDS (*Am. Chem. J.* **7**, 143; *J. B.* **1885**, 1922); CL. WINKLER (*Z. anal. Chem.* **28**, 269; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 508); F. C. PHILLIPS; F. JEAN.

β) *Spezielle Methoden.* 1. *In der Luft.* — Allgemeines: M. GRUBER (*Dingl.* **241**, 219; *J. B.* **1881**, 1261; *Repert. anal. Chem.* **1884**, 27; *J. B.* **1884**, 1586); F. CLOWES (*Chem. N.* **74**, 188; *Ber.* **29**, *Ref.* 1167; *C.-B.* **1896** II, 1009); MARMET (*Ann. chim. anal. appl.* **2**, (1897) 163); SPITTA (*Arch. Hyg.* **46**, 284; *C.-B.* **1903** I, 995); J. OGIER u. E. KOHN-ABREST (*Ann. chim. anal. appl.* **13**, 169 u. 218; *C.-B.* **1908** II, 542 u. 543). — Mit Jodsäure: Literatur, s. S. 573. — Mit Cuproverbindungen: F. JEAN (*Ann. chim. anal. appl.* **3**, 260; *C.-B.* **1898** II, 641). — Mit Silberoxyd: H. DEJUST (*Compt. rend.* **140**, 1250; *C.-B.* **1905** II, 21). — Mit Blut: C. H. WOLFF (*Dingl.* **237**, 456; *J. B.* **1880**, 1172); L. DE SAINT-MARTIN (*Compt. rend.* **126**, 1036; *C.-B.* **1898** I, 1037); J. OGIER u. E. KOHN-ABREST.

2. *In und mit Blut.* — Vgl. besonders [alphabetisch geordnet]: H. BERTIN-SANS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 663; [3] **9**, (1893) 722; *C.-B.* **1892** I, 237; **1893** II, 758); A. DE DOMINICIS (*Boll. Chim. Farm.* **47**, 258; *C.-B.* **1908** II, 66); H. DRESER (*Arch. exp. Path.* **29**, 119; *C.-B.* **1891** II, 716); F. FALK (*Viertelj. ger. Med.* **53**, 77; *C.-B.* **1890** II, 959); J. v. FODOR (*Z. anal. Chem.* **20**, 574; *Chem. Ztg.* **5**, 9; *J. B.* **1881**, 1175 u. 1226); N. GRÉHANT (*Compt. rend.* **113**, 289; **116**, 235; *Ber.* **24**, *Ref.* 803; **26**, *Ref.* 200; *C.-B.* **1891** II, 633; **1893** I, 584; *Compt. rend.* **123**, (1896) 1013; **125**, (1897) 735; **143**, (1906) 813; *C.-B.* **1897** I, 262; **1898** I, 67; **1907** I, 422); W. HEMPEL (*Z. anal. Chem.* **18**, 399; *Ber.* **12**, 2098; *J. B.* **1879**, 1041); HOPPE-SEYLER (*Z. anal. Chem.* **3**, 439; *Z. Chem.* [2] **1**, 536; *C.-B.* **1865**, 779; *Phil. Mag.* [4] **30**, 456; *J. B.* **1865**, 745); ST. VON HOROSZKIEWICZ u. H. MARX (*Berl. klin. Wchschr.* **43**, 1156; *C.-B.* **1906** II, 1878); G. HÜFNER (*J. prakt. Chem.* [2] **30**, 68; *J. B.* **1884**, 32); G. HÜFNER u. R. KÜLZ (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, 256; *J. B.* **1883**, 1451); JÄDERHOLM (*Die gegerichtlich-mediz. Diagnose der Kohlenoxydvergiftung, Berlin* **1876**); K. IPSEN (*Viertelj. ger. Med.* [3] **18**, 46; *C.-B.* **1899** II, 889); A. KATAYAMA (*Arch. path. Anat.* **114**, 53; *C.-B.* **1888**, 1633; *J. B.* **1888**, 2603; *Arch. path. Anat.* **114**, 53; *Ber.* **23**, (1890) *Ref.* 157); S. KOSTIN (*Arch. Physiol.* **83**, 572; *C.-B.* **1901** I, 645); R. KÜLZ (*Z. physiol. Chem.* **7**, 384; *J. B.* **1883**, 1453); KUNKEL (*C.-B. Physiol.* **1889**, 651; *C.-B.* **1889** I, 453); LANDOIS (*Dtsch. med. Wchschr.* **1893**, 256; *Pharm. C.-H.* **34**, 207; *C.-B.* **1893** I, 958); J. MARSHALL (*Z. physiol. Chem.* **7**, 81; *J. B.* **1883**, 1452); NAWROCKI (*Z. anal. Chem.* **6**, 287; *J. B.* **1867**, 881); E. RICHTER (*Dtsch. med. Wchschr.* **16**, 199; *C.-B.* **1890** I, 730); R. RUBNER (*Arch. Hyg.* **10**, 397; *C.-B.* **1890** II, 27); L. DE SAINT-MARTIN (*Compt. rend.* **126**, 1036; *C.-B.* **1908** I, 1037); E. SALFELD (*Repert. anal. Chem.* **3**, 35; *J. B.* **1883**, 1554); E. SALKOWSKI (*Z. physiol. Chem.* **7**, 114; **12**, 227; *J. B.* **1883**, 1454; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 64); R. SCHULZ (*Ap. Ztg.* **10**, 754; *C.-B.* **1895** II, 1060); J. UFFELMANN (*Arch. Hyg.* **2**, 145; *C.-B.* **1884**, 713; *J. B.* **1884**, 1587); H. W. VOGEL

(*Ber.* **10**, 792; **11**, 235; *J. B.* **1877**, 1048; **1878**, 1053); A. Welzel (*Verh. physik.-med. Ges. Würzburg* **23**, (1889) 3; *C.-B.* **1889** II, 942; **1890** I, 738); Th. Weyl u. B. von Anrep (*Ber.* **13**, 1294; *Dingl.* **237**, 455; *J. B.* **1880**, 1171); H. Wolff (*Repert. anal. Chem.* **3**, 82; *J. B.* **1883**, 1554); St. Zaleski (*Z. physiol. Chem.* **9**, 225; *Ber.* 18, *Ref.* 643; *J. B.* **1885**, 1992); N. Zuntz u. Kostin (*Arch. Anat. Physiol.* **1900**, Suppl. 315; *C.-B.* **1901** I, 476).

b) *Bestimmung.* α) *Allgemeine Bestimmungsmethoden.* — 1. Durch Oxydation zu Kohlendioxyd. — H. Drehschmidt (*Ber.* **21**, 3242; *J. B.* **1888**, 2521); B. Lewes (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 413; *C.-B.* **1891** II, 286); Potain u. Drouin (*Compt. rend.* **126**, 938; *C.-B.* **1898** I, 999); W. A. Noyes u. J. W. Shepherd (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, 343; *C.-B.* **1898** II, 61); L. M. Dennis u. C. G. Hopkins (*Z. anorg. Chem.* **19**, 179; *C.-B.* **1899** I, 503; *J. Am. Chem. Soc.* **21**, 398; *C.-B.* **1899** II, 139); Spitta (*Arch. Hyg.* **46**, 284; *C.-B.* **1903** I, 995).

2. Mit Cuprooxyd. — Schlagdenhauffen u. Pagel (*Compt. rend.* **128**, 309; *C.-B.* **1899** I, 569); A. Gautier (*Compt. rend.* **128**, 487; *C.-B.* **1899** I, 569).

3. Mit Cuprochlorid (der Lsg. in HCl oder NH_3). — Vgl. besonders (alphabetisch geordnet): Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [3] **46**, 488; *Instit.* **24**, 101; *Ann.* **98**, 392; *C.-B.* **1856**, 301; *J. B.* **1856**, 402; *Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, 32; *C.-B.* **1901** I, 1191); O. Binder (*Chem. Ztg.* **15**, 617; *C.-B.* **1891** I, 1066); R. Böttger (*Ann.* **109**, 351; *J. prakt. Chem.* **76**, 224; *Dingl.* **152**, 22; *N. Jahrb. Pharm.* **11**, 191; *C.-B.* **1859**, 311; *Chem. Gaz.* **1859**, 261; *Instit.* **27**, 212; *Arch. phys. nat.* **5**, 177; *Répert. Chim. appl.* **1**, 412; *J. B.* **1859**, 219); R. Bunsen (*Gasometrische Methoden*); L. M. Dennis u. C. G. Edgar (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 859; *C.-B.* **1898** I, 141); H. Drehschmidt (*Ber.* **20**, 2752; **21**, 2157; *J. B.* **1887**, 2383; **1888**, 533); H. Frischer (*Chem. Ztg.* **32**, 1005; *C.-B.* **1908** II, 1646); N. Gréhant (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 451; *Compt. rend.* **114**, 309; *Ber.* **25**, *Ref.* 345; *C.-B.* **1892** I, 900); Harnitz-Harnitzky (*Ber.* **9**, 1606; *Gazz. chim ital.* **6**, 529; *J. B.* **1876**, 304); W. Hempel (*Methoden der Gasanalyse*; *Ber.* **20**, 2344; **21**, 898; *J. B.* **1887**, 2383; **1888**, 532); W. Hempel u. L. M. Dennis (*Ber.* **24**, 1162; *C.-B.* **1891** I, 992); F. Jean (*Ann. chim. anal. appl.* **3**, 260; *C.-B.* **1898** II, 641); K. v. Jüptner (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.*; *C.-B.* **1882**, 820; *J. B.* **1882**, 1281); F. Leblanc (*Compt. rend.* **30**, 483; *Instit.* **18**, 129; *Pogg.* **82**, (1851) 142; *J. prakt. Chem.* **50**, 239; *Pharm. C.-B.* **1850**, 347; *J. B.* **1850**, 253; *Répert. Chim. appl.* **1**, 413; *J. B.* **1859**, 219); Lewes (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 407; *C.-B.* **1891** II, 285); T. Lonatschewsky-Petrunjaki (*J. russ. phys. Ges.* **20**, 108; *Ber.* **21**, *Ref.* 426; *J. B.* **1888**, 533; *C.-B.* **1889** I, 835); E. H. Richards (*Am. Chem. J.* **7**, 143; *J. B.* **1885**, 1922); A. de Saint Martin (*Compt. rend.* **114**, 1006; *Ber.* **25**, *Ref.* 515; *C.-B.* **1892** I, 1002); Thörner (*Chem. Ztg.* **15**, 767; *C.-B.* **1891** II, 189); J. W. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, 72; *Chem. N.* **37**, 6; *J. B.* **1878**, 228); Verver (*L'éclairage au gaz à l'eau de Narbonne et l'éclairage au gaz Leprince, Leyden* **1858**; *J. B.* **1858**, 663); Welitschkowsky (*Arch. Hyg.* **1**, 231; *J. B.* **1883**, 1922); Cl. Winkler (*Lehrbuch der techn. Gasanalyse*; *Z. anal. Chem.* **28**, 269; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 508). — Vgl. a. W. Manchot u. J. Newton Friend (*Ann.* **359**, 100; *C.-B.* **1908** I, 1767).

4. Mit Silberoxyd. — Schlagdenhauffen u. Pagel (*Compt. rend.* **128**, 309; *C.-B.* **1899** I, 569); A. Gautier (*Compt. rend.* **128**, 487; *C.-B.* **1899** I, 569).

5. Mit ammoniakalischer Silberlösung. — F. Jean (*Compt. rend.* **135**, 746; *C.-B.* **1902** II, 1431).

6. Mit Palladochlorid. — Potain u. Drouin; F. Jean.

Vergleichende Untersuchungen: L. M. Dennis u. C. G. Edgar (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 859; *C.-B.* **1898** I, 141).

β) *Spezielle Bestimmungsmethoden.* 1. *In der Luft.* A. *Allgemeines.* — F. Clowes (*Chem. N.* **74**, 188; *Ber.* **29**, *Ref.* 1167; *C.-B.* **1896** II, 1009); Spitta (*Arch. Hyg.* **46**, 284; *C.-B.* **1903** I, 995).

B. *Durch Oxydation zu Kohlendioxyd.* — Potain u. Drouin (*Compt. rend.* **126**, 938; *C.-B.* **1898** I, 999); Spitta.

C. *Mit Jodsäure.* — C. de la Harpe u. F. Reverdin (*Chem. Ztg.* **12**, 1726; *J. B.* **1888**, 2542; *Bull. soc. chim.* [3] **1**, 163; *Ber.* **22**, *Ref.* 300, 355 u. 514; *C.-B.* **1889** I, 229); M. Nicloux (*Compt. rend.* **126**, 746; *C.-B.* **1898** I, 904; *Arch. Pharm.* [4] **14**, 565; *C.-B.* **1898** II, 583); A. Gautier (*Compt. rend.* **126**, 793, 871, 931 u. 1299; *C.-B.* **1898** I, 960, 961 u. 999; **1898** II, 62; *Compt. rend.* **142**, 15; *C.-B.* **1906** I, 317); P. Kinnicut u. G. R. Sanford (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 14; *C.-B.* **1900** I, 627); A. Lévy u. A. Pécoul (*Compt. rend.* **140**, 98; **142**, 162; *C.-B.* **1905** I, 561; **1906** I, 597); G. F. Jaubert (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1233; *C.-B.* **1906** I, 317); B. Nowicki (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **54**, 6; *C.-B.* **1906** I, 1186); A. Gautier u. Clausmann (*Compt. rend.* **142**, 485; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 513; *C.-B.* **1906** I, 1189; II, 823); M. Pellet (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **24**, 1649; *C.-B.* **1907** II, 1554); J. Livingston, R. Morgan u. J. E. Mc. Whorter (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1589; *C.-B.* **1908** I, 171; *Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 773; *C.-B.* **1908** I, 556).

D. *Mit ammoniakalischer Silberlösung.* — F. Jean (*Compt. rend.* **135**, 746; *C.-B.* **1902** II, 1431; *J. Pharm. Chim.* [6] **17**, 418; *C.-B.* **1903** I, 1276).

E. *Mit Palladochlorid.* — Potain u. Drouin.

F. *Mit Blut.* — L. de Saint-Martin (*Compt. rend.* **139**, 46; *C.-B.* **1904** II, 558).

Vergleichende Untersuchungen: A. Gautier (*Compt. rend.* **126**, 871; *C.-B.* **1898** I, 961).

2. *Im Leuchtgas und sonstigen Gasgemischen.* — Cl. Winkler; W. Hempel; H. v. Jüptner; A. Smits, H. Raken u. P. C. E. Meerum Tervogt (*Z. angew. Chem.* **1900**, 1002; *C.-B.* **1900** II, 989); A. Gautier u. Clausmann.

3. *In Grubenwettern.* — A. Fillunger (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **51**, 216; *C.-B.* **1903** I, 1276).

4. *Im Tabaksrauch.* — J. Tóth (*Chem. Ztg.* **31**, 98; *C.-B.* **1907** I, 676; *Rev. intern. falsific.* **21**, 8; *C.-B.* **1908** I, 2212); H. Marcelet (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 556; *C.-B.* **1908** I, 2113).

5. *Neben Cyan.* — G. Jacquemin (*Compt. rend.* **100**, 1006; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, 557; *Repert. anal. Chem.* **1885**, 247; *J. B.* **1885**, 1950); M. Loeb (*J. Chem. Soc.* **53**, 812; *J. B.* **1888**, 2521).

IV. Kohlendioxyd. CO_2.

Ältere Literatur.

Lavoisier. *Crell. Ann.* **1788** I, 552; II, 55.
Black. *Medical and philos. Comm. by a Society in Edinburgh.*
Bergman. *Opusc.* **1**, 1.
Priestley. *Experim. and observ. on different kinds of air.* **1**, 43.
Mackenzie. *Scher. J.* **7**, (1802) 362.
Cruikshank. *Scher. J.* **7**, (1802) 371.
Allen u. Pepys. *Gehl.* [2] **5**, (1808) 664.
Saussure, Theod. de. *Gilb.* **13**, (1803) 138. — *Ann. Chim.* **71**, (1809) 254.
Guyton-Morveau. *Ann. Chim.* **84**, (1812) 20 u. 233.
Davy, Humphry. *Schw.* **12**, (1814) 200; *Gilb.* **49**, (1815) 1.
Thilorier. *Ann. Chim. Phys.* **60**, (1835) 247; *Pogg.* **36**, (1835) 141. — *Ann.* **30**, (1839) 122.
Berzelius. *Pogg.* **47**, (1839) 199; *Ann.* **30**, (1839) 241.
Dumas u. Stas. *Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 1; *Ann.* **38**, (1841) 141; *J. prakt. Chem.* **22**, (1841) 300.
Erdmann u. Marchand. *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 159.
Faraday. *Phil. Trans.* **1845** I, 170.
H. Sainte-Claire Deville. *Compt. rend.* **56**, 195; *Instit.* **31**, 33; *Bull. soc. chim.* **5**, 120; *J. Pharm.* [3] **43**, 177; *Ann.* **126**, 184; *Chem. N.* **7**, 229; *J. B.* **1863**, 28. — *Compt. rend.* **56**, 729; *Instit.* **31**, 121; *Arch. phys. nat.* **17**, 69; *Bull. soc. chim.* **5**, 443; *Ann.* **127**, 108; *Z. Chem.* **1863**, 641; *Chem. N.* **7**, 243; *C.-B.* **1863**, 538; *J. B.* **1863**, 31. — *Compt. rend.* **59**, (1864) 873; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 8; *Ann.* **134**, (1865) 122; *J. B.* **1864**, 128. — *Compt. rend.* **60**, 317; *Ann.* **135**, 94; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, (1865) 366; **5**, (1866) 104; *J. B.* **1865**, 59.

Kohlensäureanhydrid, Kohlensäure, Kohlensäuregas, Luftsäure, Bergmann, *Kreidesäure,* Keir, *fixe Luft,* Black, *mephitische Luft.*

Übersicht: A. *Geschichte,* S. 586. — B. *Vorkommen,* S. 587. — C. *Bildung,* S. 591. — D. *Darstellung.* a) Des gasförmigen, S. 611. — b) Des flüssigen, S. 617. — c) Des festen, S. 618. — E. *Physikalische Eigenschaften.* a) Des gasfösmigen, S. 619. — b) Des flüssigen, S. 641. — c) Des festen, S. 644. — F. *Verhalten gegen Wasser* (sogen. Kohlensäurehydrate), *gegen Alkohol und Äther,* S. 646. — G. *Chemisches Verhalten.* a) Des gasförmigen, S. 654. — b) Der wäßrigen Lösung, S. 669. — c) Von Gemengen von CO_2 und CO, bzw. Cyan, S. 671. — d) Des flüssigen, S. 672. — e) Des festen, S. 672. — H. *Konstitution,* S. 672. — J. *Zusammensetzung,* S. 672. — K. *Physiologisches Verhalten,* S. 672. — L. *Verwendung.* a) Des gasförmigen, S. 676. — b) Des flüssigen, S. 677. — c) Des festen, S. 678. — M. *Karbonate,* S. 678. — N. *Nachweis und Best. des CO_2, der Karbonate* und *Perkarbonate,* S. 687.

A. Geschichte. — Schon Paracelsus und van Helmont kannten das beim Brennen von Kalkstein und bei der Gärung sich entwickelnde CO_2, das später besonders von Hales, Black, Priestley und Bergmann untersucht wurde. Lavoisier zeigte, daß es aus C und O zusammengesetzt ist und beim Verbrennen von Diamant gebildet wird. Black wies die

Verschiedenheit des CO_2 von der Luft bestimmt dadurch nach, daß er die „Fixierung" des CO_2 durch Ätzalkalien lehrte. — Die Verflüssigung des CO_2 gelang zuerst H. Davy und Faraday. [Näheres s. Kopp (*Gesch. Chem.*); Ernst von Meyer (*Gesch. Chem.*).]

B. Vorkommen. — Strömt an einigen Orten als Gas aus der Erde: Grotta del cane; Pyrmont; im Eifelgebiet; in der Umgebung des Laacher Sees; im Lahntal bei Ems; am Taunus, C. Bischof (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 725; *J. B.* **1849**, 790); im Kyll-Tale, H. Vohl (*Ber.* **9**, 1664; *J. B.* **1876**, 1294); in Herste bei Driburg (Westfalen), J. König (*Chem. Ztg.* **19**, 648; *C.-B.* **1895** I, 982); in Sondra (Thüringen), C. Schnabel (*Berg.- u. hüttenm. Ztg.* **57**, 13; *C.-B.* **1898** I, 412), s. a. *Z. ges. Kohlens.* **3**, 110; *C.-B.* **1897** I, 881; in Montpensier, Ph. Glangeaud (*Compt. rend.* **143**, 255; *C.-B.* **1906** II, 975). — Im südlichen Teile Persiens entströmt CO_2 aus sogen. Windlöchern in mergeligen Kalken (täglich 170000 engl. Kubikfuß). H. Winklehner (*Oesterr. Z. Berg- Hüttenw.* **40**, (1892) 473; *C.-B.* **1892** II, 750).

Als Bestandteil von vulkanischen Exhalationen. — Vgl. besonders: C. Bischof; R. Bunsen (*Pogg.* **83**, 197; *N. Jahrb. Miner.* **1851**, 537; *J. B.* **1851**, 857); H. Karsten (*Z. d. Geol. Ges.* **4**, 579; *J. B.* **1852**, 906); Fouqué (*Compt. rend.* **64**, (1867) 184; **66**, (1869) 915; **71**, (1870) 902; *Z. Chem.* [2] **3**, (1867), 191; *J. B.* **1868**, 1031, 1034; **1870**, 1375); H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **66**, 162 u. 680; *J. B.* **1868**, 1032); D. Franco (*Compt. rend.* **66**, 159, 1350; *Instit.* **36**, 237; *J. B.* **1868**, 1032, 1033; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 87; *J. B.* **1873**, 1229); A. Mauget (*Compt. rend.* **66**, 163; *J. B.* **1868**, 1032); H. Regnault (*Compt. rend.* **66**, 166; *J. B.* **1868**, 1032); O. Silvestri (*Compt. rend.* **66**, 677; *J. B.* **1868**, 1032; *Z. d. Geol. Ges.* **31**, 233; *J. B.* **1869**, 1278); L. Palmieri (*Compt. rend.* **66**, 205 u. 917; *J. B.* **1868**, 1033; *N. Jahrb. Miner.* **1869**, 591); Fouqué u. Gorceix (*Compt. rend.* **69**, 946; *Chem. N.* **20**, 238; *J. B.* **1869**, 1276); H. Wurtz (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **49**, 336; *C.-B.* **1870**, 377; *Chem. N.* **21**, 299; *J. B.* **1870**, 1377); F. M. Rault (*Compt. rend.* **70**, 1095; *C.-B.* **1870**, 377; *J. B.* **1870**, 1377); Gorceix (*Compt. rend.* **75**, 154 u. 270; *Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 559; *J. B.* **1872**, 1178); S. de Luca (*Compt. rend.* **74**, 536; *Ann. Chim. Phys.* [4] **26**, 289; *Instit.* **40**, 57; *J. B.* **1872**, 1175); Ch. Vélain (*Compt. rend.* **81**, 332; *J. B.* **1875**, 1283); D. Amato u. Figuera (*Gazz. chim. ital.* **9**, 404; *Ber.* **12**, 2366; *J. B.* **1879**, 1260); C. Phillipps (*Report Geol. Surv. Pennsylvania; Z. chem. Ind.* **2**, 301; *C.-B.* **1888**, 193; *J. B.* **1888**, 2834); A. Gautier (*Compt. rend.* **142**, 1382; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 929; *C.-B.* **1906** II, 425, 1830).

Als Bestandteil der Gase in den Staßfurter Kalisalzbergwerken. H. Precht (*Ber.* **12**, 557; *J. B.* **1879**, 1108).

Als Bestandteil der Gase in Kohlen. E. v. Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, 144, 407 u. 416; **6**, 389; *C.-B.* **1872**, 301; *Dingl.* **204**, 462; *J. B.* **1872**, 1045); Zitowitsch (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, 79; *Dingl.* **206**, 498; *J. B.* **1872**, 1049); Delesse (*Compt. rend.* **89**, 814; *J. B.* **1879**, 1115; *Ann. Chim. Phys.* [5] **19**, 239; *C.-B.* **1880**, 39; *N. Jahrb. Min.* **1881**, *Ref.* I, 66; *J. B.* **1880**, 1507); Dumas (*Compt. rend.* **89**, 817; *J. B.* **1879**, 1115; **1880**, 1508; *C.-B.* **1880**, 39); F. H. Storer u. D. S. Lewis (*Am. Chem. J.* **4**, 409; *J. B.* **1883**, 1754).

Als Bestandteil der Gase in Meteoriten. J. W. Mallet (*Proc. Roy. Soc.* **20**, 365; *Phil. Mag.* [4] **44**, 311; *Pogg.* **147**, 134; *Chem. N.* **25**, 292; *Ber.* **5**, 591; *Instit.* **40**, 365; *J. B.* **1872**, 1191); A. W. Wright (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **9**, 294 u. 459; **10**, 44; **11**, 253; **12**, 165; *Arch. phys. nat.* [2] **54**, 188; *J. B.* **1875**, 1312 u. 1315; **1876**, 1312).

In der Luft zu weniger als 0.0005 Vol. (In größerer Menge in Kellern und Gruben *[böser Schwaden]*.) — Allgemeines über den Gehalt der Atmosphäre an CO_2 d. Handb. I, 1. Im besondern vgl. [nach Verfassern alphabetisch geordnet]: B. Alexander-Katz (*C.-B. Nahr.-Genußm.-Chem.* **2**, 198; *C.-B.* **1896** II, 502; *Z. öffentl. Chem.* **3**, 132; *C.-B.* **1897** I, 1245); S. A. Andrée (*Wollnys Forschungen* **18**, 409; *Biederm. C.-B.* **26**, 73; *C.-B.* **1897** I, 790). G. F. Armstrong (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 343; *J. B.* **1880**, 1048); E. Babucke (*Z. Hyg.* **32**, 33; *C.-B.* **1899** II, 968); L. Betcke (*D. Viertelj. Gesundh.* **21**, 456; *C.-B.* **1889** II, 338); R. Blochmann (*Ann.* **237**, 39; *J. B.* **1886**, 1797); Breiting (*Dingl.* **196**, 588; *J. B.* **1870**, 1180); H. T. Brown u. F. Escombe (*Proc. Roy. Soc.* [B] **76**, 118; *C.-B.* **1905** I, 1512); Ch. A. Cameron (*Chem. N.* **30**, 169; *J. B.* **1874**, 234); C. Clemm u. E. Erlenmeyer (*Z. Chem.* **1860**, 52; *J. B.* **1860**, 110); J. le Conte (*Phil. Mag.* [5] **15**, 46; *J. B.* **1883**, 1385); E. H. Cook (*Phil. Mag.* [5] **14**, 387; *J. B.* **1882**, 1140); H. Dorner (*Dingl.* **199**. 225; *J. B.* **1871**, 267); A. Mc Dougall (*Chem. N.* **9**, 80; *Bull. soc. chim.* [2] **1**, 260; *J. B.* **1864**, 129); Dumas (*Compt. rend.* **94**, 589; *Ber.* **15**, 1076 u. 2273; *Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, 254; *J. B.* **1882**, 1140); F. Farský (*Ber. Wien. Akad.* [II] **74**, 67; *J. B.* **1876**, 213); Feldt (*Dissert., Dorpat* **1887**; *C.-B.* **1889** II, 233); F. Fischer (*Dingl.* **248**, 375; *J. B.* **1883**, 1751); Fittbogen u. Hässelbarth (*Dingl.* **218**, 532; *C.-B.* **1875**, 694; *J. B.* **1875**, 183); Frankland (*J. Chem. Soc.* **13**, (1860) 22; *Z. Chem.* **1861**, 25; *J. B.* **1860**, 107); E. v. Frey (*Dissert., Dorpat* **1889**; *C.-B.* **1889** II, 233); Gilm (*Ber. Wien. Akad.* **24**, 279; *C.-B.* **1857**, 759 u. 760; *J. B.* **1857**, 131); v. Gorup-Besanez (*Z. Biol.*

1, 117; *J. B.* **1867**, 950); J. HEIMANN (*Dissert., Dorpat* **1888**; *C.-B.* **1889** II, 233); H. HENRIET u. M. BONYSSY (*Compt. rend.* **146**, 977; *C.-B.* **1908** II, 93); HÖGBOM (*N. Jahrb. Miner.* **1897** I, 43; *C.-B.* **1897** I, 452); P. JESERICH (*Tagebl. Naturf.* **1885**, 189; *C.-B.* **1885**, 805; *J. B.* **1885**, 1892); R. LEGENDRE (*Compt. rend.* **143**, 526; *C.-B.* **1906** II, 1690); K. B. LEHMANN (*Ber. Würzburg* **1889**, 41; *Naturw. Rdsch.* **4**, 402; *C.-B.* **1889** II, 373; *Arch. Hyg.* **34**, 315; *C.-B.* **1899** II, 991); E. A. LETTS u. R. F. BLAKE (*Proc. Dublin Soc.* [2] **9** II, 105; *C.-B.* **1900** I, 1198; *Chem. N.* **82**, 149; *C.-B.* **1900** II, 890); A. LÉVY u. H. HENRIET (*Compt. rend.* **126**, 1651; **127**, 353; *C.-B.* **1898** II, 254 u. 624); LEWY (*Compt. rend.* **31**, 725; **33**, 345; *Instit.* **18**, 371; **19**, 313; *Ann.* **78**, 123; **80**, 227; *J. prakt. Chem.* **52**, 278; **54**, 249; *Pharm. C.-B.* **1851**, 803; *Ann. Chim. Phys.* [3] **34**, (1852) 5; *J. B.* **1850**, 289; **1851**, 328); R. DE LUNA (*Estudios quim. sobre el aire atmosf. de Madrid*; *Madrid* **1860**; *J. B.* **1860**, 107); L. MANGIN (*J. Agric. prat.* **1896** I, 491; *Biederm. C.-B.* **25**, 689; *C.-B.* **1896** II, 1120); W. MARCET u. A. LANDRISET (*Arch. phys. nat.* [3] **16**, 544; *J. B.* **1886**, 1800); R. F. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 24; *J. B.* **1847/48**, 390); MARIÉ-DAVY (*Compt. rend.* **90**, 32 u. 1457; *J. B.* **1880**, 277 u. 278); MÈNE (*Compt. rend.* **33**, 39 u. 222; **57**, 155; *Instit.* **19**, 226 u. 274; *J. prakt. Chem.* **92**, 64; *J. B.* **1851**, 328 u. 329; **1863**, 667; *C.-B.* **1851**, 779; **1864**, 256); P. MUIR (*Chem. N.* **33**, 16; *J. B.* **1876**, 213); A. MUNTZ u. E. AUBIN (*Compt. rend.* **92**, (1881) 1229; **93**, (1881) 797; *Ber.* **14**, (1881) 1561 u. 2846; *Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, 222; *Ber.* **15**, 2273; *J. B.* **1882**, 1141; *Compt. rend.* **96**, 1793; *Ber.* **16**, 1884; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, 238; *J. B.* **1883**, 1555; *Compt. rend.* **98**, 487; *J. B.* **1884**, 1587); A. PETERMANN u. J. GRAFTIAU (*Mém. Acad. Belg.* **47**; *C.-B.* **1892** II, 201); PETTENKOFER (*J. Chem. Soc.* **10**, 292; *J. B.* **1857**, 132; *Abh. naturw.-techn. Kommission der bayer. Akad.* **2**, 1; *J. B.* **1858**, 106; *Dingl.* **249**, 391; *J. B.* **1883**, 1750); H. PUCHNER (*Naturw. Rdsch.* **7**, (1892) 627; *C.-B.* **1893** I, 8; *Forsch. auf dem Geb. d. Agrikulturphys.* **15**, 296; *Biederm. C.-B.* **22**, 433; *C.-B.* **1893** II, 348); E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [2] **22**, 414; *J. B.* **1884**, 1587); J. REISET (*Compt. rend.* **88**, 1007; **90**, 1144 u. 1287; *Ber.* **12**, 1712; *J. B.* **1879**, 209; **1888**, 277 u. 278; *Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, 145; *Ber.* **15**, 2273; *J. B.* **1882**, 1141); E. H. RICHARDS (*J. Am. Chem. Soc.* **15**, (1893) 572; *C.-B.* **1894** I, 178); RISLER (*Compt. rend.* **94**, 1390; *Arch. phys. nat.* [3] **8**, 241; *J. B.* **1882**, 1141); H. E. ROSCOE (*J. Chem. Soc.* **10**, 251; *J. B.* **1857**, 131); G. ROSTER (*Staz. sperim. agrar. ital.* **15**, 320; *J. B.* **1888**, 532); A. SCHLAGINTWEIT (*Pogg.* **87**, (1852) 293; *J. prakt. Chem.* **58**, (1854) 440; *J. B.* **1852**, 355; *Pharm. C.-B.* **1853**, 4); H. u. A. SCHLAGINTWEIT (*Pogg.* **76**, 442; *Arch. Pharm.* [2] **59**, 291; *J. B.* **1849**, 257); TH. SCHLÖSING (*Compt. rend.* **90**, 1410; *Ber.* **13**, 1762; *J. B.* **1880**, 278); E. SCHULZE (*Arch. Pharm.* [3] **9**, 412; *J. B.* **1876**, 213); R. A. SMITH (*J. Chem. Soc.* **11**, 196; *J. B.* **1858**, 107); W. SPRING u. L. ROLAND (*Rech. sur les proport. d'acide carbon. cont. dans l'air, Bruxelles* **1885**; *J. B.* **1885**, 408; *C.-B.* **1886**, 81; *J. B.* **1886**, 1799); T STERRY-HUNT (*Compt. rend.* **87**, 452; *J. B.* **1878**, 1280); J. STEVENSON (*Phil. Mag.* [6] **9**, 88; **11**, 226; *C.-B.* **1905** I, 401; **1906** I, 813); T. E. THORPE (*Chem. N.* **12**, 297 u. 316; *J. B.* **1865**, 152; *Bull. soc. chim.* [2] **5**, (1866) 103; *Z. Chem.* [2] **2**, (1866) 160; *J. Chem. Soc.* [2] **5**, (1867) 199; *Ann.* **145**, (1868) 104; *J. prakt. Chem.* **101**, (1867) 439; *Arch. phys. nat.* [2] **29**, (1867) 78; *J. B.* **1867**, 183); P. TRUCHOT (*Compt. rend.* **77**, 675; *Dingl.* **210**, 285; *J. B.* **1873**, 241; *Dingl.* **226**, 555; *J. B.* **1877**, 238); W. CARLETON WILLIAMS (*Ber.* **30**, 1450; *Chem. N.* **76**, 209; *C.-B.* **1897** II, 250, 1095); E. WOLLNY (*Fortschr. Agrikulturphys.* **8**, 405; *Landw. Versuchsstat.* **36**, 197; *C.-B.* **1886**, 289; **1889** II, 347; *J. B.* **1886**, 1798). — Weitere Literatur s. Nachweis und Bestimmung von CO_2 in Luft, S. 687.

Im freien oder gebundenen Zustande in allen natürlichen Wässern, besonders in Säuerlingen und Stahlwässern. — Gehalt von natürlichen Wässern (Quellen, Sprudeln, Mineralwässern, Solen und Meerwasser) an CO_2 und Karbonaten: ABEL u. ROWNEY (*Chem. Soc. Quart. J.* **1**, 193; *Ann.* **69**, 246; *C.-B.* **1849**, 411; *J. B.* **1847/48**, 1009); ALBÉNE (*J. Pharm.* [3] **12**, 412; *Pharm. C.-B.* **1848**, 47; *J. B.* **1847/48**, 1009); VAN ANCUM u. L. F. BLEY (*Arch. Pharm.* [2] **80**, 129 u. 132; *C.-B.* **1854**, 894 u. 895; *J. B* **1854**, 762); AUDOUARD (*J. Chim. méd.* [3] **5**, 466; *J. B.* **1849**, 617); M. BAMBERGER (*Chem. Ztg.* **19**, 1421; *C.-B.* **1895** II, 660); A. BARTH (*J. prakt. Chem.* **47**, 404; *Pharm. C.-B.* **1849**, 697; *J. B.* **1849**, 615); BEESLEY (*Pharm. J. Trans.* **9**, 402; *Pharm. C.-B.* **1850**, 399; *J. B.* **1850**, 625); BICKELL (*Ann.* **70**, 290; *Pharm. C.-B.* **1849**, 631; *J. B.* **1849**, 621); E. BILLOT (*J. Chim. méd.* [3] **9**, 569; *J. B.* **1853**, 716); BLEY (*Arch. Pharm.* [2] **70**, 257; *Pharm. C.-B.* **1852**, 538; *J. B.* **1852**, 755; *Arch. Pharm.* [2] **82**, 129; *J. B.* **1855**, 839); BOBIERRE u. MORIDE (*Compt. rend.* **32**, 376; **33**, 376; *Instit.* **19**, 90 u. 306; *J. Pharm.* [3] **20**, 244; *Pharm. C.-B.* **1851**, 748; *J. B.* **1851**, 666); J. BODE (*Nauheim, seine Solquellen*; *Cassel* **1853**; *J. B.* **1852**, 914); BOUQUET (*Compt. rend.* **39**, 326 u. 961; *Ann. Chim. Phys.* [3] 42, 278; *J. Pharm.* [3] **27**, 104 u. 198; *Arch. Pharm.* [2] **82**, 309; **83**, 37; *Instit.* **22**, 289; *J. B.* **1854**, 764); BOUTRON-CHALARD u. O. HENRY (*J. Pharm.* [3] **14**, (1848) 161 u. 173; *J. B.* **1847/48**, 995 u. 1012); C. BROMEIS (*J. B. der Wetterauischen Ges.* **1846/47**, 47; *J. B.* **1847/48**, 1001; *Ann.* **81**, 129; *J. B.* **1852**, 914); J. BUCHANAN (*Chem. N.* **37**, 88; *Ber.* **11**, 410; *J. B.* **1878**, 45); BUCHNER JR. (*Repert.* [3] **6**,

30; *J. B.* **1850**, 622); Bunsen (*N. Jahrb. Pharm.* **2**, 190 u. 194; *Pharm. C.-B.* **1854**, 931; *J. B.* **1854**, 758); A. Chevallier (*J. Chim. méd.* [3] **7**, 193; *J. B.* **1851**, 666); Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] **19**, 470; *Pharm. C.-B.* **1847**, 421; *J. B.* **1847/48**, 1011); Deneke (*Ann.* **65**, 100; *Pharm. C.-B.* **1848**, 208; *J. B.* **1847/48**, 1001); H. Sainte-Claire Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, (1848) 32; *Arch. Pharm.* [2] **55**, (1848) 301; *J. B.* **1847/48**, 996); W. Dittmar (*The Phys. and Chem. of the Voyage of H. M. S. Challenger; Part I; Rep. of the compos. of Ocean-Water*; *J. B.* **1883**, 1940); Erdmann (*J. prakt. Chem.* **46**, 313; *Pharm. C.-B.* **1849**, 445; *J. B.* **1849**, 614; *J. prakt. Chem.* **63**, 314; *J. B.* **1854**, 769); Ewald (*J. B. der Wetterauischen Ges.* **1846/47**, 77; *J. B.* **1847/48**, 1012); Fehling (*Chem. Unters. der Soolen usw.. Stuttgart* **1847**; *J. prakt. Chem.* **45**, (1848) 256; *Pharm. C.-B.* **1848**, 293; *J. B.* **1847/48**, 1001); Fellenberg (*J. Pharm.* [3] **11**, 259; *J. prakt. Chem.* **42**, 467; *Pharm. C.-B.* **1847**, 415; *J. B.* **1847/48**, 1003; *Untersuchung des Schwefelwassers des Gurnigelbades, Bern* **1849**; *J. B.* **1850**, 623); Ferstl (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1853**, Nr. 4, 683; **1855**, Nr. 1, 39; *J. B.* **1853**, 712; **1855**, 841); Figuier u. Mialhe (*J. Pharm.* [3] **13**, 401; *J. chim. méd.* [3] **4**, 635; *Pharm. C.-B.* **1848**, 662; *J. B.* **1847/48**, 1005); Filhol (*J. Pharm.* [3] **13**, (1848) 13; *J. B.* **1847/48**, 1012); Filipuzzi (*Ber. Wien. Akad.* **21**, 561; *C.-B.* **1856**, 937; *J. B.* **1856**, 773); Folberth (*Verh. u. Mitt. des siebenbürg. Ver. für Naturw.* **1855**, Nr. 7; *J. B.* **1855**, 844); Fresenius (*J. prakt. Chem.* **49**, (1850) 146; **58**, (1853) 156; **64**, (1855) 335; **70**, (1857) 1; *Ann.* **82**, 249; **83**, (1852) 252; *Pharm. C.-B.* **1850**, 350; **1853**, 45 u. 405; **1855**, 338; *J. B.* **1849**, 616; **1850**, 622; **1851**, 652; **1852**, 753; **1853**, 710; **1855**, 838; **1856**, 770; *C.-B.* **1857**, 49); L. D. Gale (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **17**, 129; *J. prakt. Chem.* **61**, 254; *J. B.* **1854**, 772); Genth (*Nordamerik. Monatsber.* **4**, 246; *Pharm. C.-B.* **1852**, 588; *J. B.* **1852**, 758); Girardin (*J. Chim. méd.* [3] **4**, 643; *J. Pharm.* [3] **15**, (1848) 113, 115; *J. B.* **1847/48**, 1006; **1849**, 617); Goettl (*Viertelj. prakt. Pharm.* **4**, 192; **5**, 161; *Pharm. C.-B.* **1855**, 286; *J. B.* **1855**, 841: **1856**, 772); v. Gorup-Besanez (*Ann.* **79**, 50; **89**, 225; *J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 9; *Pharm. C.-B.* **1851**, 718; **1854**, 234; *J. B.* **1851**, 653; **1854**, 761); Graeger (*Arch. Pharm.* [2] **49**, 1; *J. prakt. Chem.* **42**, 466; *Pharm. C.-B.* **1847**, 61; *J. B.* **1847/48**, 1002); Grandeau (*Répert. Chim. appl.* **3**, 204; *J. B.* **1861**, 1116); L. Graux (*Compt. rend.* **142**, 166; *C.-B.* **1906** I, 634); von Hauer (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1853**, Nr. 1, 154; **1856**, Nr. 3, 603; *J. B.* **1853**, 712; **1856**, 773); Helledag (*J. prakt. Chem.* **60**, 56; *J. B.* **1853**, 718); F. Heller (*Ber. Wien. Akad.* **19**, 363; *J. B.* **1856**, 772); F. Henrich (*Z. angew. Chem.* **17**, 1757; *C.-B.* **1904** II, 1689); Henry (*J. Pharm.* [3] **12**, 241; *J. prakt. Chem.* **42**, 462; *Pharm. C.-B.* **1847**, 879; *J. B.* **1847/48**, 1007; *J. Pharm.* [3] **19**, 104; **20**, 337; **21**, 401; *J. B.* **1851**, 663 u. 664; **1852**, 757); Th. J. Herapath (*Chem. Gaz.* **1858**, 430; *J. B.* **1847/48**, 1009; *J. Chem. Soc.* **2**, 200; *J. prakt. Chem.* **50**, 51; *Pharm. C.-B.* **1850**, 13; *J. B.* **1850**, 620); Hlasiwetz (*Ber. Wien. Akad.* **18**, (1855) 133; *C.-B.* **1856**, 561; *J. B.* **1856**, 772); A. W. Hofmann (*Pharm. J. Trans.* **14**, 74 u. 118; *J. Chem. Soc.* **7**, 161; *Ann.* **93**, 286; *J. prakt. Chem.* **64**, 221; *Pharm. C.-B.* **1855**, 183; *J. B.* **1854**, 768); J. Hoffmann (*Analysen der beiden Bohrquellen zu Homburg, Homburg* **1856**; *N. Jahrb. Pharm.* **7**, 52; *C.-B.* **1856**, 821; *J. B.* **1856**, 770); Hruschauer (*Ann.* **63**, 229; *J. prakt. Chem.* **42**, 466; *J. Pharm.* [3] **13**, 49; *Pharm. C.-B.* **1847**, 829; *J. B.* **1847/48**, 1002); Hugi (*Arch. Pharm.* [2] **74**, 19; *Pharm. C.-B.* **1853**, 326; *J. B.* **1853**, 710); T. S. Hunt (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **8**, (1849) 364; **9**, (1850) 266; *J. B.* **1849**, 261; **1850**, 629); O. Jacobson (*Ber.* **9**, 1793; **10**, 1811; *J. B.* **1876**, 214; **1877**, 1134); Jacquelain (*Compt. rend.* **53**, 672; *J. B.* **1861**, 1116); van Kerckhoff (*J. prakt. Chem.* **43**, 350; *Pharm. C.-B.* **1848**, 454; *J. B.* **1847/48** 1002); Kersting (*Ann.* **90**, 158; *J. prakt. Chem.* **63**, 125; *Pharm. C.-B.* **1854**, 589; *J. B.* **1854**, 771); A. Krogh (*Compt. rend.* **139**, (1904) 896; *C.-B.* **1905** I, 188); Lade (*Ann.* **66**, 170; *Pharm. C.-B.* **1848**, 875; *J. B.* **1847/48**, 1004); Laminne (*J. Pharm.* [3] **13**, 354; *J. Chim. méd.* [3] **4**, 461; *Pharm. C.-B.* **1848**, 512; *J. B.* **1847/48**, 1009); Lasch (*J. prakt. Chem.* **63**, (1854) 321; *J. B.* **1854**, 759; *Pharm. C.-B.* **1855**, 22); Leber (*Pharm. C.-B.* **1849**, 791; *J. B.* **1849**, 614; Lefort (*J. Pharm.* [3] **21**, 340; **27**, 241; *J. B.* **1852**, 757; **1855**, 836); Legrip (*J. Chim. méd.* [3] **5**, 514; *J. B.* **1849**, 618); Liebig (*Ann.* **63**, (1847) 127; **79**, (1851) 94; **98**, (1856) 145 u. 350; *J. prakt. Chem.* **42**, (1847) 463; **69**, (1856) 28 u. 331; *J. Pharm.* [3] **13**, (1848) 65; **20**, (1851) 315; *Pharm. C.-B.* **1847**, 828; **1850**, 350; **1856**, 390; *J. B.* **1847/48**, 1002; **1851**, 650; **1856**, 765 u. 766); Limouzin-Lamothe (*J. Chim. méd.* [3] **9**, 716 u. 763; *J. B.* **1853**, 716); Löwe u. Schiff (*J. B. physik. Ver. Frankfurt a. M.* **1853/54**, 55; **1854/55**, 58; *J. B.* **1854**, 759; **1856**, 770); H. Lucas (*Arch. Pharm.* [2] **89**, 53; *J. B.* **1856**, 771); R. Ludwig (*III. Ber. der Oberhess. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk., Gießen* **1853**; *J. B.* **1852**, 914); E. Ludwig, Th. Panzer u. E. Zdarek (*Wien. klin. Wchschr.* **19**, (1906) 1316; *C.-B.* **1907** I, 61); L. C. Maillard u. L. Graux (*Compt. rend.* **142**, 404; *C.-B.* **1906** I, 1037); E. Marchand (*J. Chim. méd.* [3] **4**, 693; *J. B.* **1847/48**, 1006); R. F. Marchand (*J. prakt. Chem.* **46**, 427; *Pharm. C.-B.* **1849**, 397; *J. B.* **1849**, 614; Maumené (*Compt. rend.* **31**, 270; *Pharm. C.-B.* **1850**, 754; *J. B.* **1850**, 626); du Mênil (*Arch. Pharm.* [2] **69**, 1; *Pharm. C.-B.* **1852**, 229; *J. B.* **1852**, 754); Merk u. Galloway (*Phil. Mag.* [3] **31**, 56; *Ann.* **63**, 318; *J. prakt. Chem.* **42**, 467; *Pharm. C.-B.*

1847, 335; *J. B.* **1847/48**, 1009); MILLON (*J. Pharm.* [3] **29**, 5; *J. B.* **1856**, 776); J. MITCHELL (*J. Chem. Soc.* **2**, (1850) 32; **3**, (1851) 1; *Ann.* **71**, (1849) 359; *J. prakt. Chem.* **50**, 51; *Pharm. C.-B.* **1850**, 73; *J. B.* **1849**, 619; **1850**, 625); P. MORIN (*J. Pharm.* [3] **21**, 5; *Arch. phys. nat.* **18**, 224; *J. B.* **1851**, 667); E. MÜLLER (*Arch. Pharm.* [2] **68**, 152; *J. B.* **1851**, 655); F. MÜLLER (*Arch. Pharm.* [2] **57**, 165; *J. B.* **1849**, 613); G. MÜLLER (*N. Jahrb. Pharm.* **3**, 123; *Pharm. C.-B.* **1855**, 361; *J. B.* **1855**, 840); J. S. MUSPRATT (*Pharm. J. Trans.* **10**, (1850) 59; **11**, (1851) 151; *J. B.* **1850**, 625; **1851**, 653); NETWALD (*Unters. des Mineralwassers zu Hall bei Kremsmünster, Linz* **1853**; *J. B.* **1853**, 711); H. U. NOAD (*J. Chem. Soc.* **4**, (1852) 20; *J. B.* **1851**, 661); A. B. NORTHCOTE (*Phil. Mag.* [4] **9**, 27; *Pharm. J. Trans.* **14**, 377; *J. B.* **1855**, 839); NURICSANY u. SPÄNGLER (*Ber. Wien. Akad.* **14**, 121; *J. B.* **1854**, 771; *Pharm. C.-B.* **1855**, 78); OPPERMANN (*N. Jahrb. Miner.* **1854**, 184; *J. B.* **1853**, 717); OSNAGHI (*Ber. Wien. Akad.* **17**, 443; *J. B.* **1855**, 842; *C.-B.* **1856**, 40); TH. PETERS (*Pogg.* **80**, (1850) 317; *Z. Pharm.* **1851**, 23); PETTENKOFER (*Repert.* [2] **47**, 375; *Arch. Pharm.* [2] **55**, 180; *Pharm. C.-B.* **1847**, 911; *J. B.* **1847/48**, 1004; *Ann.* **77**, 183; *J. B.* **1851**, 653); PLANTA u. KEKULÉ (*Ann.* **90**, 316; *J. prakt. Chem.* **63**, 61; *Pharm. C.-B.* **1854**, 642; *J. B.* **1854**, 763); POGGIALE (*J. Pharm.* [3] **24**, 277; *J. Chim. méd.* [3] **9**, 150; *J. B.* **1853**, 716 u. 718); TH. POLEK (*J. prakt. Chem.* **52**, 353; *Pharm. C.-B.* **1851**, 540; *J. B.* **1851**, 654); L. PRATESI (*Gazz. chim. ital.* **22** I, 493; *Ber.* **25**, *Ref.* 900; *C.-B.* **1892** II, 504); QUADRAT (*J. prakt. Chem.* **50**, (1850) 49; *J. B.* **1849**, 615); RAGSKY (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1853**, Nr. 4, 700; *J. B.* **1853**, 712); E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [2] **82**, 1 u. 20; *Pharm. C.-B.* **1855**, 342; *J. B.* **1855**, 841); RIVIER u. FELLENBERG (*J. prakt. Chem.* **59**, 303; *J. B.* **1853**, 715); M. SAY (*Ber. Wien. Akad.* **13**, 298; *Pharm. C.-B.* **1854**, 923; *J. B.* **1854**, 751); SCHERER (*Ann.* **99**, 257; *Viertelj. prakt. Pharm.* **6**, 81; *C.-B.* **1856**, 810; *J. prakt. Chem.* **70**, (1857) 151; *J. B.* **1856**, 767); SCHERFEL (*Ber. Wien. Akad.* **17**, 449; *J. B.* **1855**, 843; *C.-B.* **1856**, 41); TH. SCHLOESING (*Compt. rend.* **90**, 1410; *Ber.* **13**, 1762; *J. B.* **1880**, 279); SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **2**, 301; *J. B.* **1849**, 615); MARCEL DE SERRES, L. FIGUIER u. MIALHE (*J. Pharm.* [3] **13**, (1848) 14; **16**, (1849) 14; *J. Chim. méd.* [3] **4**, 635; *Pharm. C.-B.* **1848**, 662; *J. B.* **1847/48**, 1005; **1849**, 617); SEYFERTH (*Ann.* **85**, 373; *Pharm. C.-B.* **1853**, 222; *J. B.* **1853**, 710); L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **12**, (1851) 366; *J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 110; *J. B.* **1851**, 668); J. SZABOKY (*Wien. klin. Wchschr.* **19**, 149; *C.-B.* **1906** I, 1038); H. TORNOË (*J. prakt. Chem.* [2] **19**, 401; **20**, 44; *Ber.* **12**, 2018; *J. B.* **1879**, 1258); URE (*Pharm. J. Trans.* **8**, (1848) 128; *J. B.* **1847/48**, 1010); WACKENRODER (*Arch. Pharm.* [2] **71**, 150; *J. B.* **1852**, 754); WACKENRODER u. E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [2] **77**, 22; *Pharm. C.-B.* **1852**, 616; *J. B.* **1852**, 755); J. WALTHER u. P. SCHIRLITZ (*Z. d. Geol. Ges.* **38**, 316; *J. B.* **1886**, 2316); WALTL (*Repert.* [3] **3**, 116; *J. B.* **1849**, 615); G. F. WALZ (*N. Jahrb. Pharm.* **4**, 265; *J. B.* **1856**, 769); WANDESLEBEN (*Ann.* **87**, 248; *J. prakt. Pharm.* **26**, 353; *Pharm. C.-B.* **1853**, 542; *J. prakt. Chem.* **61**, (1854) 369; *J. B.* **1853**, 710); WILL (*Ann.* **61**, 181; **81**, 93; *Pharm. C.-B.* **1847**, 507; **1852**, 237; *J. B.* **1847/48**, 1002; **1851**, 650); WITTING (*Arch. Pharm.* [2] **50**, (1847) 31; *J. B.* **1847/48**, 1004); WITTSTEIN (*Viertelj. prakt. Pharm.* **1**, 47; **3**, 321; *J. B.* **1852**, 755; **1854**, 758; *Pharm. C.-B.* **1854**, 713); S. v. WROBLEWSKI (*Wied. Ann.* **4**, 268; *J. B.* **1878**, 46). — Verf. zur Entfernung des in Gebrauchswässern enthaltenen freien CO_2: H. WEHNER (*D. R.-P.* 156377 (1903); *C.-B.* **1905** I, 641). — Weitere Literatur s. Nachweis und Bestimmung, S. 689.

Im Boden. — Gehalt der Bodenluft an CO_2 und des Erdbodens an Karbonaten vgl. besonders [alphabetische Anordnung]: F. J. ALWAY u. GUY R. MC DOLE (*Am. Chem. J.* **37**, 275; *C.-B.* **1907** I, 1213); G. E. BENTZEN (*Z. Biol.* **18**, 446; *Ber.* **16**, (1883) 256); BOUSSINGAULT u. LEWY (*Compt. rend.* **35**, 765; *Instit.* **20**, 385; *J. prakt. Chem.* **58**, 341; *Ann.* **87**, 616; *J. B.* **1852**, 783; *Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, (1853) 5); CORENWINDER (*Compt. rend.* **41**, 149; *Instit.* **23**, 269; *Dingl.* **140**, 306; *J. B.* **1855**, 877); G. DÖBRICH (*Ann. Landw.* **52**, 181 u. 275; *J. B.* **1868**, 946); EBERMAYER (*Ber.* **10**, (1877) 2234; *Landw. Versuchsst.* **23**, 64; *J. B.* **1878**, 1142); H. FLECK (*14. bis 17. J. B. der chem. Centralstelle f. öffentl. Gesundheitspflege, Dresden*, 3 bis 11; *C.-B.* **1888**, 1576; *J. B.* **1888**, 2736); J. ROSENTHAL (*Ber.* **10**, (1877) 2235); G. ROSTER (*Staz. sperim. agrar. ital.* **15**, 320; *J. B.* **1888**, 532); FR. SCHEERMESSER (*Viertelj. prakt. Pharm.* **20**, 570; *J. B.* **1871**, 1059); TH. SCHLOESING JR. (*Compt. rend.* **109**, 618 u. 673; *C.-B.* **1899** II, 984); SOYKA (*Ber.* **10**, (1877) 2235); J. STOKLASA u. A. ERNEST (*C.-B. Bakteriol.* **14** II, 723; *C.-B.* **1905** II, 850); WOLFFHÜGEL (*Ber.* **10**, (1877) 2235 u. 2236); E. WOLLNY (*Landw. Versuchsstat.* **25**, (1880) 373; **36**, (1889) 197; *J. B.* **1880**, 1317; *C.-B.* **1889** II, 346). — Weitere Literatur s. Nachweis und Bestimmung, S. 690.

Im Blut. — Über Gehalt des Blutes an CO_2 und Karbonaten vgl. besonders [alphabetische Anordnung]: P. BERT (*Compt. rend.* **87**, 628; *J. B.* **1878**, 995); CHR. BOHR (*C.-B. Physiol.* **17**, 713; *C.-B.* **1904** I, 1014); CHR. BOHR, K. HASSELBACH u. A. KROGH (*C.-B. Physiol.* **17**, 661; *C.-B.* **1904** I, 962); A. ESTOR u. C. SAINTPIERRE (*Compt. rend.* **58**, 625; *Bull. soc. chim.* [2] **2**, 62; *J. B.* **1864**, 649); E. A. EWALD (*Z. klin. Med.* **2**, 335; *J. B.* **1885**, 1832); FERNET (*Compt. rend.*

46, 620 u. 674; *Instit.* **26**, 127; *J. B.* **1858**, 555); L. FREDERICQ (*Compt. rend.* **84**, 661; **85**, 79; *J. B.* **1877**, 989, 990); V. GRANDIS (*Atti dei Linc.* [5] **9** I, 130; *C.-B.* **1900** I, 870); FR. HOLMGREN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **48**, 614; *J. B.* **1861**, 647); LEHMANN (*J. prakt. Chem.* **40**, 133; *Pharm. C.-B.* **1847**, 69; *J. B.* **1847/48**, 872); E. MATHIEU u. V. URBAIN (*Compt. rend.* **84**, 1305; *J. B.* **1877**, 989); H. MEYER u. FEITELBERG (*Arch. exp. Path.* **17**, 304; *J. B.* **1883**, 1449); L. MEYER (*Pogg.* **102**, 299; *Phil. Mag.* [4] **14**, 263; *J. B.* **1857**, 549; *C.-B.* **1857**, 578; *Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, (1858) 235); C. MINKOWSKI (*Arch. exp. Path.* **19**, 209; *J. B.* **1885**, 1832); W. MÜLLER (*Ann.* **108**, 257; *J. B.* **1858**, 556); MULDER (*Scheik. Onderzoek.* **5**, VII, 435; *J. B.* **1850**, 567); E. PETRY (*Beitr. z. chem. Physiol. u. Path.* **3**, (1902) 247; *C.-B.* **1903** I, 48); W. PREYER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **49**, 27; *Instit.* **1864**, 80; *J. B.* **1864**, 647; *Z. Chem.* [2] **2**, 251; *J. B.* **1866**, 743); J. SACHS (*Arch. Anat. Physiol.* **32**, 345; *C.-B.* **1864**, 668; *J. B.* **1864**, 648); A. SCHÖFFER (*Ber. Wien. Akad.* **41**, 589; *J. B.* **1860**, 581); SETSCHENOFF (*Bull. soc. chim.* [2] **29**, 390; *Ber.* **11**, 417; *J. B.* **1878**, 996).

Im Harn. — Vgl. besonders [alphabetische Anordnung]: A. GIRARD (*Rev. Chim. anal. appl.* **6**, 97; *C.-B.* **1898** I, 1139); W. HENNEBERG, F. STOHMANN u. RAUTENBERG (*Ann.* **124**, 181; *J. B.* **1862**, 542; *Répert. Chim. appl.* **5**, 223; *C.-B.* **1863**, 177); J. E. JOHANNSSON, J. BILLSTRÖM u. C. HEIJL (*Skand. Arch. Phys.* **16**, 263; *C.-B.* **1905** I, 944); KRAUT (*J. Landw.* **6**, 483; *C.-B.* **1858**, 831; *J. B.* **1858**, 573); E. LIVIERATO (*Arch. exp. Path.* **25**, 161; *C.-B.* **1889** II, 151); R. F. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **44**, 250; *Chem. Gaz.* **1848**, 480; *J. B.* **1847/48**, 924); T. C. VAN NÜYS u. R. E. LYONS (*Am. Chem. J.* **14**, 16; *C.-B.* **1892** I, 564); T. SAIKI u. G. WAKAYAMA (*Z. physiol. Chem.* **34**, (1901) 96; *C.-B.* **1902** I, 58); C. WURSTER u. A. SCHMIDT (*C.-B. Physiol.* **1**, 421; *C.-B.* **1888**, 185; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 31; *J. B.* **1888**, 2429). — Weitere Literatur vgl. Nachweis und Bestimmung, S. 690.

Kohlensäuregehalt der Muskeln: R. STINTZING (*Arch. Physiol.* **18**, 388; **20**, 189; *Ber.* **12**, 2167; *J. B.* **1879**, 975).

Als Fl. eingeschlossen in sehr geringer Menge in einigen kristallisierten Mineralien, speziell Quarz, Topas und Saphir: BREWSTER (*Pogg.* **7**, (1826) 469 u. 489); SIMMLER (*Pogg.* **105**, 460; *J. B.* **1858**, 675); H. C. SORBY (*Phil. Mag.* [4] **15**, 152; *Compt. rend.* **46**, 146; **26**, 28; *J. B.* **1858**, 674); E. SÖCHTING (*Z. ges. Naturw.* **13**, 417; *J. B.* **1859**, 765); H. C. SORBY u. P. J. BUTLER (*Proc. Roy. Soc.* **17**, 291; *Ber.* **2**, 125; *J. B.* **1869**, 1182); VOGELSANG u. GEISSLER (*Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, 488; *Pogg.* **137**, 56; *Verh. geol. Reichsanst.* **1869**, 251; *J. B.* **1869**, 1183); W. N. HARTLEY (*Ber.* **8**, (1875) 1599; **9**, (1876) 948; **10**, (1877) 1762; *J. Chem. Soc.* **29** I, 137; **30**, 237; **31**, 241; *J. B.* **1876**, 1215; **1877**, 1251); A. KARPINSKIJ (*Z. Kryst.* **6**, 280; *J. B.* **1882**, 1519).

Hauptsächlichstes Vorkommen im Mineralreiche. [Die Zusammenstellung und Formeln nach P. GROTH (*Tabellarische Übersicht der Mineralien*, 3. Aufl. **1898**)]: Teschemacherit, $(NH_4)HCO_3$; Kalicinit, $KHCO_3$; Calcit, Kalkspat, $CaCO_3$; Dolomit, Bitterspat, $(CaMg)CO_3$; Ankerit, Braunspat, $(Ca,Mg,Fe,Mn)CO_3$; Magnesit, $MgCO_3$; Breunnerit, Mesitinspat, Pistomesit, $(Mg,Fe)CO_3$; Smithsonit, Zinkspat, Galmei zum Teil, $ZnCO_3$; Monheimit, Eisenzinkspat, $(Zn,Fe,Mn,Ca,Mg)CO_3$; Rhodochrosit, Manganspath, Manganocalcit, Dialogit, $MnCO_3$ oder $(Mn,Ca,Fe,Mg)CO_3$ oder $(Mn,Fe)CO_3$; Oligonit, Oligonspat, Sphärosiderit zum Teil, $(Fe,Mn)CO_3$; Siderit, Eisenspat, Sphärosiderit zum Teil, $FeCO_3$; Sphärokobaltit, Kobaltspat, $CoCO_3$; Aragonit, $CaCO_3$; Alstonit, $(Ca,Ba)CO_3$; Witherit, $BaCO_3$; Strontianit, $(Sr,Ca)CO_3$; Calciostrontianit, Emmonit, $(Sr,Ca)CO_3$; Tarnowitzit, $(Ca,Pb)CO_3$; Cerussit, Weißbleierz, $PbCO_3$; Barytocalcit, $BaCO_3.CaCO_3$; Hydrozinkit, $[Zn.OH]_2CO_3$ oder $Zn(Zn.OH)_2(CO_3)_2,2Zn(OH)_2$; Malachit, $[Cu.OH]_2CO_3$; Azurit, Kupferlasur, Chessylith $Cu[Cu.OH]_2[CO_3]_2$; Hydrocerussit, $[Pb.OH]_2,Pb.[CO_3]_2$; Aurichalcit, Messingblüte, Buratit, $[(Zn,Cu)_2OH]_2,2(Zn,Cu)[OH]_2(Zn.Cu)[CO_3]_2$; Dawsonit, $NaAl[OH]_2CO_3$; Bismutosphärit, $[BiO]_2CO_3$; Bastnäsit, Hamartit $[(Ce,La,Di)F]CO_3$; Parisit, $Ce[CeFl][CaFl][CO_3]_3$; Phosgenit, Bleihornerz, $[PbCl]_2CO_3$; Northupit, $NaCl,Na_2CO_3,MgCO_3$; Thermonatrit, Na_2CO_3,H_2O; Natrit, Soda, $Na_2CO_3,10H_2O$; Trona, Urao, $Na_2CO_3,NaHCO_3,2H_2O$; Pirssonit, $Na_2CO_3,CaCO_3,2H_2O$; Gaylussit, Natrocalcit, $Na_2CO_3,CaCO_3,5H_2O$; Nesquehonit, $MgCO_3,3H_2O$; Lanthanit, $La_2[CO_3]_3,9H_2O$; Uranothallit, $Ca_2U[CO_3]_4,10H_2O$; Hydrogiobertit, $[Mg.OH]_2CO_3,2H_2O$; Hydromagnesit, $Mg.OHMg_2[CO_3]_3,3H_2O$; Lansfordit, $2Mg.OH,Mg_2[CO_3]_3,21H_2O$; Zaratit, Nickelsmaragd, $2Ni(OH)_2CO_3,4H_2O$; Caledonit, $(Pb,Cu)_2SO_4,CO_3$; Leadhillit, $Pb_2(Pb.OH)_2SO_4,CO_3$; Dahllit, $Ca_7(PO_4)_4,CO_3,1.5H_2O$; Staffelit, $2Ca.Fl,Ca_9.[PO_4]_6CO_3,H_2O$; Cancrinit, $2NaCO_3(Na_2Ca)_4H_6.Al_8Si_9O_{36}$; Davyn, $(Cl,NaSO_4,NaCO_3)_{11}.(Na_2,Ca,K_2)_{16}.Al_{25}Si_{24}O_{96}$; Thaumasit, $Ca_3,O_{10},S,C,Si,15H_2O$. — Ferner im Plumbocalcit, Anthrakonit, Konit, Kieselmagnesit, Guhrhofian, Siderodot, Iglesiasit, Plumbonacrit, Wismutspat, Kischtinit, Weibyrit, Thinolith, Hydrocalcit, Tengerit, Voglit, Baudisserit, Hydromagnocalcit, Hydrodolomit, Lancasterit, Predazzit, Pencatit, Remingtonit, Schröckingerit, Randit, Liebigit, Susannit, Beresovit, Rivotit. — Näheres s. bei den einzelnen Mineralien.

C. Bildung. — 1. Bei der Verbrennung von Graphit, Diamant und amorphem C, sowie von C enthaltenden Stoffen in Luft oder O.

a) Graphit erfordert zum Verbrennen eine sehr hohe Temp. und verbrennt sehr langsam; die Verbrennung in Luft hört auf, sobald der Graphit nicht mehr erhitzt wird. Kraut. — Der blättrige Graphit ist viel schwerer, der dichte schneller verbrennlich als Diamant. In 13 Minuten verbrannten vom blättrigen Graphit 27.45%, vom Diamant 97.76%, vom dichten Graphit 100.00%. G. Rose (*Ber. Berl. Akad.* **1872**, 516; *J. B.* **1872**, 216). Reiner Graphit verbrannte in O, der höchstens unwägbare Spuren von Feuchtigkeit enthalten haben konnte, zu Kohlendioxyd. Dumas (*Compt. rend.* **74**, 128 u. 137; *Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 94; *J. B.* **1872**, 219). Blättriger Graphit von Ceylon verbrennt nicht, wenn man ihn auf Mg in O erhitzt. Er ist also schwerer verbrennlich als Diamant. R. Blindow (*Ber.* **9**, 19; *J. B.* **1876**, 161). Der aus Ferromangan erhaltene Graphit ist nur schwer, der aus reinem Mn gewonnene noch schwieriger zu oxydieren; der aus reinem Cr dargestellte läßt sich nur in einem Strome von reinem O oxydieren. H. N. Warren (*Chem. N.* **69**, 291; *Ber.* **27**, *Ref.* 728; *C.-B.* **1894** II, 191). Der durch Auflösen von C in geschm. Pt erhaltene Graphit verbrennt in O von 575° an. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 608; *Ber.* **26**, *Ref.* 305; *C.-B.* **1893** I, 852). Die Entzündungs-Temp. von Graphit in O liegt bei ungefähr 660°. H. Moissan (*Compt. rend.* **119**, (1894) 976; *Ber.* 28, (1895) *Ref.* 8; *C.-B.* **1895** I, 355; *Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 306; *Ber.* **29**, *Ref.* 1099; *C.-B.* **1896** II, 466). Graphit aus der Eisenschmelze verbrennt in O bei 670°. H. Moissan (*Compt. rend.* **119**, (1894) 1245; *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 47; *C.-B.* **1895** I, 418). Die Graphite fangen, in einem Strome von reinem und trockenem O erhitzt, zwischen 650° und 700° Feuer (vorher ist in allen Fällen die Rk. um so langsamer, je weiter die Temp. vom Entflammungspunkte entfernt ist). H. Moissan (*Compt. rend.* **135**, (1902) 921; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 101; *C.-B.* **1903** I, 126, 558). — Verbrennung von Graphit als Vorlesungsversuch: C. J. Woodward (*Chem. N.* **25**, 127; *Am. Chemist* **2**, 454; *J. B.* **1872**, 158); E. Prime (*Am. Chemist* **3**, 64; *J. B.* **1872**, 158).

b) Diamant verbrennt in O bei starker Rotglut, leichter als Graphit, Dumas u. Stas, mit glänzendem roten Lichte und heftiger, nach H. Davy bis zum Schmelzen von Pt gehender Feuererscheinung. Er verschwindet fast ganz, aber nicht vollständig, wenn die äußere Erhitzung aufhört; die unverbrannten Reste erscheinen undurchsichtig weiß. Kraut. — Bei der Verbrennung tritt eine Schwärzung auf. Guyton-Morveau. Diese dürfte wohl von einer Kohlenunterlage herrühren. Diamant verbrennt leicht an der Luft, wenn man ihn auf ein Platinblech legt und dieses fortwährend mit dem Lötrohre zur Weißglut erhitzt, bleibt dabei weiß wie geschliffenes Glas, schwärzt sich weder, noch bläht er sich auf und zersplittert nicht, wenn er frei von Rissen ist. Morren (*Compt. rend.* **70**, 990; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 192; *Instit.* **38**, 137; *Dingl.* **197**, 22; *Z. Chem.* [2] **6**, 373; *Ber.* **3**, 503; *C.-B.* **1870**, 340; *J. B.* **1870**, 288). Bei der unvollständigen Verbrennung des Diamanten in O konnte nie eine Schwärzung oder ein Zerspringen beobachtet werden. Beim Verbrennen bildet sich um den Diamanten eine blauviolette Flamme, ähnlich der des verbrennenden Kohlenoxyds. E. H. v. Baumhauer (*Arch. néerl.* **8**, 1; *J. B.* **1873**, 238). Die Temp., bei der Diamant ohne Flamme zu verbrennen beginnt, schwankt für die verschiedenen Sorten von 760° bis 875° und liegt im allgemeinen um so höher, je härter die untersuchte Probe ist. (So verbrannte ein ockergefärbter, schwarzer Diamant bei 690° mit Feuererscheinung; ein schwarzer sehr harter Diamant von narbigem Aussehen mit Feuererscheinung zwischen 710° und 720°; ein durchsichtiger brasilianischer Diamant begann ohne Feuererscheinung zwischen 760° und 770° zu verbrennen; ein durchsichtiger, schön kristallisierter brasilianischer Diamant begann ohne Lichterscheinung zwischen 760° und 770° zu verbrennen; ein geschliffener Kap-Diamant verbrannte zwischen 780° und 790° ohne Feuererscheinung; ein brasilianischer Bord begann ohne Feuererscheinung bei 790° zu verbrennen und verbrannte mit Flamme bei 840°; ein Bord vom Kap brannte ohne Flamme bei 790° und unter Feuererscheinung bei 840°; ein Stück sehr harter Bord, der nicht geschliffen werden konnte, da er die Stahlrädchen ritzte, ohne vom Diamantpulver angegriffen zu werden, begann ohne Flamme erst bei 800° und und unter Feuererscheinung bei 875° zu verbrennen.) Steigert man die Temp. um 40° bis 50°, so erfolgt die Verbrennung unter Lichterscheinung. Im Augenblicke der Verbrennung erscheinen immer an der Oberfläche des Diamanten kleine undurchsichtige Flecken; ein Beweis dafür, daß die Umwandlung des durchsichtigen C in schwarzen gleichzeitig mit der fortschreitenden Verbrennung vor sich geht. H. Moissan (*Compt. rend.* **116**, 460; *Ber.* **26**, *Ref.* 221; *C.-B.* **1893** I, 850; *Der elektrische Ofen*, 2. Aufl., **1900**, 116). Die Diamanten

fangen beim Erhitzen in reinem und trockenem O zwischen 800° und 875° Feuer. (Verhalten vorher wie bei Graphit.) H. MOISSAN. S. a. BERTHELOT (*Compt. rend.* **135**, (1902) 1018; *C.-B.* **1903** I, 222). Diamant bedeckt sich beim Erhitzen in O mit amorphem Kohlenstoff. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, 905; *C.-B.* **1905** I, 1354). — Das bei der Verbrennung von Diamant entwickelte CO_2 ist identisch mit dem aus amorphem C gewonnenen. A. KRAUSE (*Ber.* **23**, 2409; *C.-B.* **1890** II, 330). — Verbrennung des Diamanten als Vorlesungsversuch: C. J. WOODWARD; E. PRIME; R. BLINDOW (*Ber.* **9**, 19; *J. B.* **1876**, 161).

c) Bei amorphem C und organischen Substanzen ist nur dunkle Rotglut zur Einleitung der Verbrennung erforderlich. Sie setzt sich meist ohne weiteres Erhitzen an der Luft von selbst fort, ist glänzend und von lebhaftem Funkensprühen begleitet. KRAUT. — Amorpher C verbrennt an freier Luft bei 1678°. H. VALERIUS (*Bull. Acad. Belg.* [2] **38**, Nr. 12; *J. B.* **1874**, 58). Reinigung durch Erhitzen erhöht die Verbrennungs-Temp. von amorphem C in Sauerstoff. H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] **8**, 289; *C.-B.* **1896** II, 466). Amorpher C fängt beim Erhitzen in reinem und trockenem O zwischen 300° und 500° Feuer. Vorher sorgfältig entgaste Bäckerkohle kann unter annähernd Atmosphärendruck in trockenem oder feuchtem O bei 100° sehr langsam ohne Feuer verbrennen (allgemein gilt das vorher unter a) Gesagte). H. MOISSAN. Der mittlere Geschwindigkeitskoeffizient der Rk.: $C + O_2 = CO_2$ beträgt für reinen O zwischen 445° und 510°: 1.50, für Luft zwischen 485° und 515°: 1.52. P. FARUP (*Z. anorg. Chem.* **50**, 276; *C.-B.* **1906** II, 1234). — Reiner, fein verteilter, amorpher C verbindet sich in trockener Luft mit deren O schon bei gewöhnlicher Temp. und in nicht ganz unbedeutender Menge zu Kohlendioxyd. H. KARSTEN (*Pogg.* **109**, 346; *Ber. Berl. Akad.* **1860**, 38; *J. prakt. Chem.* **79**, 226; *J. B.* **1860**, 506). — Findet die Verbrennung bei niederer Temp. statt, so bildet sich fast ausschließlich CO_2, selbst dann, wenn die Luft eine starke Kohlenschicht durchstreichen muß; bei starker Weißglut entsteht fast nur Kohlenoxyd. BARRESWILL (*J. Pharm.* [3] **25**, 172; *J. prakt. Chem.* **62**, 298; *J. B.* **1854**, 299). Beim Überleiten von etwa 1 l Luft durch ein mit glühenden Holzkohlenstückchen angefülltes Verbrennungsrohr entstand bei höherer Temp. mehr CO, bei niederer mehr CO_2. Bei ungefähr 350° bildeten sich 78.6% CO_2 und 21.4% CO, bei Gelbglut (ungefähr 1100°) dagegen nur 1.3% CO_2 und 98.7% Kohlenoxyd. LEDEBUR (*Repert. anal. Chem.* **1883**, 151; *J. B.* **1883** 1553). Nach A. LEDEBUR (*St. u. Eisen*; *D. Ind. Ztg.* **1882**, 498; *C.-B.* **1883**, 77 u. 253; *J. B.* **1883**, 1754) erhält man:

		% CO	% CO_2
Unter Zinkschmelzhitze, ungefähr	350°	21.4	78.6
Zinkschmelzhitze, „	440°	27.6	72.4
Noch dunkle Rotglut, „	520°	28.6	71.4
Anfangende Kirschrotglut, „	700°	37.4	62.6
Gelbglut, „	1100°	98.7	1.3

Wirkt O auf Kohle ein, so bildet sich zuerst CO_2, das dann zu CO reduziert wird. J. LANG (*Z. physik. Chem.* **2**, 161; *Dingl.* **269**, 130; *C.-B.* **1888**, 1639; *J. B.* **1888**, 2833). Leitet man einen genügend langsamen Strom von O über ausgeglühte Retortenkohle bei 500°, so gelingt es zuweilen, die B. von CO ganz zu vermeiden; sie ist also ein sekundärer Prozeß. J. LANG (*J. Gasbel.* **31**, 932 u. 967; *C.-B.* **1889** I, 334). Wenn Kohle in reinem trockenen O erhitzt wird, findet langsame Verbrennung statt. Hierbei wird, auch wenn O im Überschusse vorhanden ist, CO und CO_2 gebildet bei Tempp., bei welchen eine Reduktion von CO_2 durch Kohle nicht angenommen werden kann. Es bildet sich also zuerst CO, das dann unter günstigen Umständen weiter zu CO_2 verbrannt wird. H. BRERETON BAKER u. H. B. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* **45**, 1; *J. B.* **1888**, 465). Für die B. von CO bei der Verbrennung von Kohle in trockener Luft ist hauptsächlich die Temp. maßgebend. Die B. von CO_2 beginnt bei etwa 400° (wobei aber schon geringe Mengen von CO entstehen) und erreicht bei 700° mit fast 20% das Maximum (B. geringer Mengen von CO; O wird vollständig verbraucht). Über 700° bildet sich allmählich immer mehr CO und weniger CO_2, bis bei 995° nur noch CO und der N der Luft auftreten. Auch hier findet sich kein O. Daß glühende Kohlen bei etwa 700° ohne Flamme, bei etwa 1000° mit Flamme verbrennen, ist daraus zu erklären, daß in letzterem Falle CO bei hinreichendem Luftzutritt zu CO_2 verbrennt. R. ERNST (*Dissert.*, *Gießen* **1892**; *Chem. Ztg.* **17**, (1893) *Rep.* 2; *J. prakt. Chem.* [2] **48**, 31; *C.-B.* **1893** I, 373; II, 469). Bei hohen Tempp. bilden sich CO und Spuren von CO_2, unbeeinflußt durch die Ggw. von viel oder wenig Sauerstoff. W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **1895**, 729). Vgl. hierzu auch A. NAUMANN (*Z. angew. Chem.* **1896**, 200; *C.-B.* **1896** I, 1049). CO wird gebildet, wenn man bei 500° (d. h. bei einer Temp., bei welcher CO_2 nicht durch C reduziert wird) O über Kohle leitet. Läßt man ein Gemenge von O, N und CO langsam

bei 500° über Kohle streichen, so bleibt zwar das CO unverändert und der gesamte O verbindet sich mit C zu CO_2; wendet man jedoch ein Gasgemisch von 20% CO und 80% O an und verlangsamt den Gasstrom stark, so vermehrt sich die im Endprod. vorhandene Menge an CO. Hieraus läßt sich nicht folgern, daß das primäre Prod. CO_2 ist. Es ist anzunehmen, daß sowohl die Mol. CO als auch CO_2, welche bei 500° direkt gebildet werden, aus ihrer Bildungswärme genügend Hitze erhalten, um mit O bzw. C zu reagieren. H. B. Dixon (*Proc. Chem. Soc.* **15**, 118; *J. Chem. Soc.* **75**, 630; *C.-B.* **1899** II, 86). Bei der Einw. von Luft auf Kohle entsteht unter 450° praktisch kein CO; über 950° ist die Umwandlung von CO_2 in CO vollständig. O. Boudouard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, 5; *C.-B.* **1901** II, 754). Bringt man pulverisierte, gesiebte, von eingeschlossenen Gasen vorher befreite Kohle in O, dessen Geschwindigkeit etwa 1 l in 1 Std. beträgt, so verbinden sich C und O zu CO und CO_2, und zwar beträgt die Bildungs-Temp. des CO_2 85°, die des CO 140°. Erhitzt man diesen C nunmehr in der Luftleere von 15° auf 350° und läßt ihn darauf wieder erkalten, so ändern sich die Rk.-Tempp. mit jeder Temperaturwelle bis zu einem Grenzwerte (der im vorliegenden Falle nach 20 Temperaturwellen von 15° bis 350° für CO_2 240°, für CO 300° beträgt). Erhitzt man nun den C in der Luftleere auf 450° und läßt abwechselnd wieder langsam erkalten, so gehen die Rk.-Tempp. für CO_2 auf 97° und für CO auf 220° zurück. Unterwirft man den C darauf in der Luftleere den gleichen Temperaturwellen von 15° bis 350° wie zuvor, so ändern sich die Rk.-Tempp. von neuem und betragen nach 20 Temperaturwellen 245° für CO_2 und 307° für CO. Wiederholt man die gleichen Verss. für jede Temperaturwelle, so ändert sich der Zustand des C immer, wenn er die gleiche Temp. einer Temperaturwelle aufwärts und abwärts passiert. O. Manville (*Compt. rend.* **142**, 1190; *C.-B.* **1906** II, 90; *J. Chim. Phys.* **5**, 297; *C.-B.* **1907** II, 1051). Erhitzt man amorphen C, der sich bei 87° mit O zu CO_2 verbindet, in der Luftleere auf 450° und kühlt ihn dann plötzlich ab, so geht die Bildungstemp. auf 50° herunter. Diese Temp. ändert sich nicht merklich, wenn man den C nunmehr sieben- bis achtmal Temperaturschwankungen von 15° bis 350° unterwirft. Dagegen hört diese Unveränderlichkeit des Zustandes auf, wenn der C von neuem auf 450° erhitzt und darauf langsam abgekühlt wird. C, der bereits durch Erhitzen und langsames Wiederabkühlen eine Zustandsänderung erfahren hat, verhält sich geradeso. Erhitzt man amorphen C, der bereits einen Grenzzustand erreicht hat und CO_2 bei 245° bildet, auf 450° und kühlt ihn plötzlich wieder ab, so fällt die Bildungstemp. des CO_2 auf 115°. Hieran anschließende Temperaturschwankungen von 15° bis 350° ändern diesen Wert anfangs nicht und erhöhen ihn dann langsam auf den Grenzwert 154°. Erhitzt man den C jetzt auf 450° und kühlt ihn langsam wieder ab, so geht er von neuem in den veränderlichen Zustand über. O. Manville (*Compt. rend.* **142**, 1523; *C.-B.* **1906** II, 408; *J. Chim. Phys.* **5**, 297; *C.-B.* **1907** II, 1051). — Kohle verbrennt wohl überhaupt nur unter dem Einflusse von Wasserdampf. Dubrunfaut (*Compt. rend.* **73**, 1395; *Z. Chem.* [2] **6**, 598; *Instit.* **39**, 194; *J. B.* **1871**, 258). [Vgl. a. S. 522 u. 550.] — In trockenem O verbrennt trockene Kohle nicht. Wird eine nur sehr geringe Menge W. zugelassen, so findet bei Rotglut unvollkommene Verbrennung statt, und zwar um so unvollkommener, je weniger feucht der O ist. H. Brereton Baker (*J. Chem. Soc.* **47**, 349; *Ber.* **18**, *Ref.* 426; *J. B.* **1885**, 61). Kohle verbrennt direkt zu CO, wenn sie mit trockenem O hoch erhitzt wird. Ch. J. Baker (*J. Chem. Soc.* **51**, 249; *J. B.* **1887**, 99). Schmilzt man in Cl vorher erhitzte und über P_2O_5 getrocknete Holzkohle mit durch H_2SO_4 getrocknetem O und etwas P_2O_5 in eine Glasröhre ein und erhitzt, so scheint Verbrennung nicht stattzufinden. Sie ist heftig, wenn ebenso behandelte Kohle mit feuchtem O in geschlossener Glasröhre erhitzt wird. Das Gas in der Röhre mit feuchtem O bestand aus 67.5% CO_2 und 32.4% CO, in der mit trockenem O aus 20.8% CO und 56.7% O. Hieraus folgt, abgesehen von der Notwendigkeit der Ggw. von W. zur Verbrennung der Kohle, daß zunächst CO entsteht und die weitere Oxydation von CO zu CO_2 durch das Fehlen von W. verhindert wird. Wird über P_2O_5 getrockneter O durch eine Röhre mit rotglühender von H freier Zuckerkohle geleitet, so besteht das austretende Gas aus 5% CO_2, 4% CO und 54.9% O. Wird O sechs Tage lang über P_2O_5 aufbewahrt und dann über Kohle geleitet, die auf dem Gebläse zur hellen Rotglut erhitzt worden war, so besteht das austretende Gas aus 2.2% CO_2, 39.5% CO und 58.1% O. Aus diesen Verss. geht hervor, daß eine große Menge CO gebildet wird, selbst wenn O im Überschusse vorhanden ist, und daß die Menge des CO um so größer ist, je trockener das Gas ist. Dasselbe ist auch der Fall, wenn Kohle in einem Strome von O auf eine Temp. erhitzt wird, bei welcher trockenes CO_2 durch Kohle nicht zu CO reduziert wird. CO muß demnach durch die direkte Vereinigung seiner Elemente entstehen, und seine weitere Oxydation wird durch die Trockenheit des Gases verhindert. R. Harding Bremridge u. Brereton Baker (*Pharm. J.* [3] Nr. **987**, 958; *C.-B.* **1889** II, 232). Vgl. a. Broockmann (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 189; *C.-B.* **1889** I, 491). Ob absolut trockener O keine Verbrennung der Kohle bewirkt, kann nicht festgestellt werden, da die Kohlen H

enthalten, der die B. von Wasserdampf verursacht. Bei Abwesenheit von W. scheint vornehmlich CO gebildet zu werden, und da dieses sich im trockenen Zustande erst bei sehr hoher Temp. mit O verbindet, muß Kohle sehr hoch erhitzt werden, damit die Verbrennung in einer Atmosphäre von trockenem O unterhalten wird. In einzelnen Fällen tritt nach längerer Erhitzung von Kohle in O Explosion von Kohlenoxydknallgas ein. W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, 363; *Ber.* **26**, *Ref.* 859; *C.-B.* **1893** I, 1061). — Bei der Verbrennung von Diamant oder reinem Graphit wird der verbrauchte O durch ein nahezu gleiches Vol. CO_2 ersetzt, und das Vol. des Gases bleibt nahezu unverändert. Es ändert sich in geringem Maße, weil das CO_2 bei gewöhnlicher Temp. dem GAY-LUSSAC-MARIOTTE'schen Gesetze nicht genau folgt. H enthaltender amorpher C vermindert sein Vol. beim Verbrennen im Verhältnisse seines Wasserstoffgehaltes. KRAUT. — Vorlesungsvers. betr. die B. aus C und Sauerstoff: A. P. N. FRANCHIMONT (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, 275; *J. B.* **1882**, 214); J. VOLHARD (*Ann.* **284**, 345; *Ber.* **28**, *Ref.* 478; *C.-B.* **1895** I, 1103). — Vorlesungsversuch betr. die Gleichvolumigkeit des CO_2 mit dem bei seiner B. verbrauchten Sauerstoff: A. W. HOFMANN (*Ber.* **15**, 2656; *J. B.* **1882**, 204).

d) Bei vielen, in den organischen Stoffen vor sich gehenden Prozessen verbindet sich der C teils mit dem in ihnen enthaltenen O, teils mit dem aus der Luft schon bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temp.; so z. B. bei der *Gärung*, E. BARFORD (*J. prakt. Chem.* [2] **6**, 334; *J. B.* **1872**, 773); E. BUCHNER (*Z. physiol. Chem.* **9**, 380; *J. B.* **1885**, 1859); A. BÉCHAMP (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 770; *C.-B.* **1890** II, 64); LINDET u. P. MARSAIS (*Compt. rend.* **139**, (1904) 1223; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 207; *C.-B.* **1905** I, 394 u. 756); bei der *Fäulnis* und *Verwesung*, REISET (*Compt. rend.* **42**, 53; *Instit.* **24**, 30; *J. prakt. Chem.* **68**, 498; *C.-B.* **1856**, 165; *J. B.* **1856**, 806); VILLE (*Compt. rend.* **43**, 143; *Ann. Chim. Phys.* [3] **59**, 185; *J. B.* **1856**, 806); CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 179; *C.-B.* **1856**, 876; *J. B.* **1856**, 807); F. HOPPE-SEYLER (*Z. physiol. Chem.* **2**, 1; *J. B.* **1878**, 1023); und beim *Atmen*. M. PETTENKOFER u. K. VOIT (*Ann.* **141**, 295; *C.-B.* **1867**, 161; *J. B.* **1866**, 723); FORSTER (*Ber.* **10**, (1877) 2236); H. AUBERT (*Arch. Physiol.* **26**, 293; *J. B.* **1881**, 1030); L. GARNIER (*Compt. rend.* **103**, 280; *J. B.* **1886**, 1837); M. HANRIOT u. CH. RICHET (*Compt. rend.* **104**, 1327 u. 1865; **105**, 76; *J. B.* **1887**, 2315); V. GRANDIS (*Arch. ital. Biol.* **12**; *Biederm. C.-B.* **19**, 349; *C.-B.* **1890** I, 1069); H. WOLPERT (*Arch. Hyg.* **26**, 32 u. 68; *C.-B.* **1896** I, 1006 u. 1007); A. MOSSO (*Atti dei Linc.* [5] **13** I, 519, 529 u. 591; *C.-B.* **1904** II, 354, 355 u. 463); J. TISSOT (*Compt. rend.* **138**, 1454 u. 1545; *C.-B.* **1904** II, 463 u. 464); A. AGGAZZOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **13** II, 208 u. 224; *C.-B.* **1904** II, 909 u. 1158); G. O. HIGLEY u. W. P. BOWEN (*Am. J. Physiol.* **12**, (1904) 311; *C.-B.* **1905** I, 276); CHR. BOHR u. VILH. MAAR (*Skand. Arch. Phys.* **16**, 41; *C.-B.* **1905** I, 945); GUNNAR KORAEN (*Skand. Arch. Phys.* **16**, 381; *C.-B.* **1905** I, 945); MABEL PUREFOY FITZGERALD u. J. S. HALDANE (*J. Physiol.* **32**, 486; *C.-B.* **1905** II, 562); K. E. WIDLUND (*Skand. Arch. Physiol.* **17**, 290; *C.-B.* **1905** II, 1107); CHRISTIAN BOHR (*C.-B. Physiol.* **21**, 367; *C.-B.* **1907** II, 1538); ERNST J. LESSER (*Z. Biolog.* **51**, 287; *C.-B.* **1908** II, 812). — B. von CO_2 neben Milchsäure bei der Muskelkontraktion und bei der Totenstarre: P. W. LATHAM (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 536; *C.-B.* **1908** II, 1050). — Abscheidung von CO_2 aus toten Pflanzenkeimen: A. J. NABOKICH (*Ber. d. Bot. Ges.* **26** a, 324; *C.-B.* **1908** II, 183).

e) O_3 bildet bei gewöhnlicher Temp. aus organischen Stoffen CO_2. Eine geringe B. von CO_2 findet auch in ozonfreier Luft bei allen organischen Stoffen und bei gewöhnlicher Temp. statt. Zucker, Stärkemehl, Gummi arabicum, Wachs, Kolophonium u. a. bilden bei der Einw. von trockener atmosphärischer Luft CO_2 selbst bei 0° und bei Abschluß des Lichts. Bei Anwendung von ozonisierter Luft ist die B. von CO_2 viel beträchtlicher. Stärkemehl gab die geringste, Kolophonium die größte Menge CO_2. Die einfachen Kohlenhydrate und andere stickstofffreie organische Stoffe sind, wenngleich nur langsam, so doch bei Bewegung und Erneuerung der Luft fortwährend in ununterbrochener Zers. durch Oxydation zu CO_2 und W. begriffen. Weder die Ggw. von W. noch ein Verwesungserreger, noch erhöhte Temp. sind notwendige Bedingungen für diesen Zersetzungsprozeß. In größerer Menge als trocken gibt Stärkemehl CO_2 beim Kochen mit W. und Rohrzucker in wss. Lsg. bei der Einw. von atmosphärischer Luft. H. KARSTEN. — Menge des CO_2, das von verschiedenen Hölzern und von Filtrierpapier bei wechselnden Tempp. abgegeben wird: H. B. HILL u. A. B. COMEY (*Proc. Am. Acad.* **1888**, 482; *J. B.* **1888**, 2832).

2. Beim Zusammenbringen von C enthaltenden Stoffen mit höheren Sauerstoffverbindungen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. — $HMnO_4$ und H_2CrO_4 bilden aus vielen organischen Verbb. schon bei gewöhnlicher Temp. CO_2.

(S. a. unten.) — Kohlenpulver reduziert wss. Lsgg. von Ferri- und Mercurisalzen, ihre höheren Chloride zu niederen, $K_3Fe(CN)_6$ zu $K_4Fe(CN)_6$ unter Entw. von Kohlendioxyd. Schönbein (*Pogg.* **78**, 251; *J. B.* **1849**, 224; *Pharm. C.-B.* **1850**, 131). Kohlenpulver reduziert $HgCl_2$ nicht zu HgCl, sondern absorbiert es nur. Die von Schönbein beobachteten Reduktionen sind vielleicht durch Verunreinigungen bedingt gewesen. Esprit (*J. Chim. méd.* [3] **6**, 502; *Ann.* **76**, 276; *J. B.* **1850**, 252). — Frisch geglühte Kohle fällt unter Entw. von CO_2 verschiedene Metalle aus ihren Lsgg., Fol (*Instit.* **23**, 423; *J. B.* **1855**, 298), Moride (*Compt. rend.* **41**, 603; *J. B.* **1855**, 298), und zwar Au, Ag, Cu, nach Fol auch Pt und Hg, dauernd, nach Moride die beiden letzteren, wie auch Zn, Fe und Pb, nur vorübergehend, da sie sich in der sauren Fl. sogleich wieder lösen. — Gepulverter Graphit und Diamant werden durch eine Mischung von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 bei 180° bis 230° zu CO_2 oxydiert. R. E. u. W. B. Rogers (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **5**, 352; **6**, 110; *Pharm. C.-B.* **1848**, 731; *J. B.* **1847/48**, 333 u. 943).

3. Bei der Einw. von Wasserdampf auf Graphit, Diamant oder amorphe Kohle. — Bei der Einw. von Wasserdampf auf Kohle entsteht zunächst (Anfangstemp. 600°) CO_2 und H_2 (neben 20.4% CO_2 nur 0.9% CO); bei höheren Tempp. ist die Reduktion zu CO eine weit größere und überwiegt, wenn genügend viel Kohle vorhanden ist, bei weitem in ihren Wrkgg. die der Oxydation von CO durch H_2O. J. Lang. Die Einw. von W. auf Kohle beginnt schon unterhalb 600° nach: $2H_2O + C = 2H_2 + CO_2$. Letzteres wird dann weiterhin teilweise durch C in mit der Temp. und bis zu einem gewissen Grade mit der Dauer der Berührung mit Kohle zunehmendem Maße zu CO reduziert. A. Naumann (*Z. angew. Chem.* **1897**, 197; *C.-B.* **1897** I, 792). — Beim Überleiten von mit Wasserdampf beladenem Cl über glühende Kohlen (Koks oder grobkörnige Holzkohle in einem schwach rotglühenden Porzellanrohr) nach: $2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2$. Durch verschiedene Höhe der Temp., Verhältnis von Cl zum Wasserdampf, Länge der glühenden Kohlenschicht usw. können durch Nebenreaktionen CO (teilweise Reduktion des CO_2) und H auftreten und kann Cl nicht vollständig verbraucht werden. Alex. Naumann u. F. G. Mudford (*Ber.* **30**, 347; *C.-B.* **1897** I, 631). (S. bei CO, S. 551.)

4. Beim Überleiten von SO_2 über glühende Kohlen nach: $SO_2 + C = S + CO_2$. A. Eiolart (*Chem. N.* **52**, 183; *J. B.* **1885**, 456; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 10).

5. Beim Kochen von Kohle mit HNO_3 oder H_2SO_4. — Mit Säuren gewaschene und mit Cl bei Rotglut gereinigte Holzkohle liefert mit H_2SO_4 bei 100° geringe Mengen CO_2 und Schwefeldioxyd. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 206; *C.-B.* **1898** II, 171). Vgl. a. A. Verneuil (*Compt. rend.* **118**, 195; *C.-B.* **1894** II, 467).

6. Neben SO_2 beim starken Erhitzen von $SO_2(OH)Cl$ mit gepulverter, frisch ausgeglühter Holzkohle. K. Heumann u. P. Köchlin (*Ber.* **15**, 416; *J. B.* **1882**, 234).

7. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von NaOCl auf Braunkohlen und künstliche Kohlen. A. Bartoli u. G. Papasogli (*Gazz. chim. ital.* **15**, 446; *C.-B.* **1885**, 22; *J. B.* **1885**, 453).

8. Beim Glühen von Kohle mit Nitraten, Chloraten und Jodaten, mit HgO, MnO_2 und mehreren anderen Metalloxyden. (S. S. 525 bis 528.) — Kohle wird durch KNO_3 schon bei wenig über dessen F. ohne Feuererscheinung zu CO_2 oxydiert, wobei N, NO und N_2O_3 auftreten, und, je nach den angewandten Mengen und der Temp., KNO_2 oder K_2CO_3 zurückbleiben; bei einem Überschusse von KNO_3 bildet sich nur Nitrit. A. Vogel jun. (*N. Jahrb. Pharm.* **4**, 1; *J. B.* **1855**, 334).

9. Kohlenwasserstoffe geben bei langsamer Oxydation niemals CO, sondern nur Kohlendioxyd. F. C. Phillips (*Am. Chem. J.* **16**, 163; *C.-B.* **1894** I, 852). — Leitet man C_2H_4 durch sd. oder h. W. in ein rotglühendes, mit Porzellan- oder Bimssteinstücken gefülltes Porzellanrohr, so bilden sich im günstigsten Falle bei Kirschrotglut 15.7 Vol.-% CO_2, und 24.72% C_2H_4 bleiben unzersetzt. Bei höherer Temp. wird mehr C_2H_4 zers., vollständig bei heller Weißglut, wobei sich 67.96 Vol.-% vom angewandten C_2H_4 an CO_2 bilden. Coquillion u. J. Henrivaux (*J. usin. à gaz.* **14**, (1890) 355; *Chem. Ztg.* **15**, (1891) *Rep.* 22; *C.-B.* **1891** I, 441). — Mit einer Lsg. von $KMnO_4$ in H_2SO_4 werden Olefine unter B. von CO_2 schon unterhalb 100° oxydiert. F. C. Phillips (*Am. Chem. J.* **16**, 255 u. 406; *C.-B.* **1894** I, 946; **1894** II, 225; *Z. anorg. Chem.* **6**, 213 u. 229; *C.-B.* **1894** II, 5). — C_2H_2 wird beim Erhitzen mit O und N bei Ggw. von Platinschwamm nach: $2C_2H_2 + 5O_2 + 5N_2 = 4CO_2 + 2H_2O + 5N_2$, bzw. nach: $C_2H_2 + 2O_2 + 2N_2 = CO_2 + CO + H_2O + 2N_2$

zersetzt. O. ANGELUCCI (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 517; *C.-B.* **1907** I, 213). — C_2H_2 wird durch $KMnO_4$ in konz. H_2SO_4, durch $Ca(OBr)_2$ und Osmiumsäure schon in der Kälte zu CO_2 oxydiert. F. C. PHILLIPS (*Am. Chem. J.* **16**, 340; *C.-B.* **1894** II, 6). — Näheres s. in den Handbüchern der organischen Chemie,

10. Aus Kohlenoxyd. — a) Bei der Zers. von CO durch den Induktionsfunken (Näheres s. S. 562), durch Erhitzen (Näheres s. S. 565), H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, oder bei der Einw. von Radiumemanation. A. TH. CAMERON u. W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **93**, 966; *C.-B.* **1908** II, 1852).

b) Beim Verbrennen von CO. 2 Vol. CO verbinden sich mit 1 Vol. O zu 2 Vol. Kohlendioxyd. GAY-LUSSAC. Die Verbindung von CO und O wird durch Erhitzen, elektrische Funken, Pt und andere Substanzen eingeleitet, und erfolgt teils schnell, teils langsam. Sind die beiden Gase gemischt, so erfolgt die Entzündung mit schwacher Detonation und unter Bildung einer bläulichen Flamme. Beim allmählichen Verbrennen zeigt das Gemisch eine kornblumenblaue, wenig leuchtende Flamme. KRAUT. — CO und O verbinden sich unter dem Einflusse des Sonnenlichtes oder des Tageslichtes nicht miteinander. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, (1898) 350; **21**, (1900) 205; *C.-B.* **1900** II, 938). — Läßt man CO mit Luft vermischt längere Zeit im zugeschmolzenen Gefäße stehen, so verwandelt es sich langsam in CO_2 und verschwindet vollständig. Die Oxydation wird durch Ggw. von CO_2 verzögert. POTAIN u. DROUIN (*Compt. rend.* **126**, 938; *C.-B.* **1898** I, 999). Vielleicht waren die Gefäße nicht vollkommen verschlossen, denn ein vollständig trockenes und ein feuchtes Gemisch von 9 Vol. CO und 6 Vol. O' hatte sich im Verlaufe von sieben Jahren nicht verändert. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, 195; *C.-B.* **1905** II, 1483). Wurde ein Gemisch gleicher Vol. (je 9.4 ccm) CO und O etwa 15 Monate in Ggw. von konz. KOH aufbewahrt, so war das CO vollständig unter B. von Formiat in Lsg. gegangen, der O aber vollkommen unverändert geblieben. Die langsame Verb. des CO mit KOH bei gewöhnlicher Temp. bewirkt also nicht, daß O unter Bildung von Karbonat in Rk. tritt. Auch bei 100° wird dasselbe Resultat erreicht. Beim Stehen eines Gemisches von CO und O in Ggw. von konz. NH_3 findet gleichfalls keine B. von $(NH_4)_2CO_3$ statt. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 205; *C.-B.* **1900** II, 938). — Elektrolytisch dargestellter O vermag CO nicht zu oxydieren. WM. APP. JONES (*Am. Chem. J.* **30**, 40; *C.-B.* **1903** II, 348). — Röntgenstrahlen scheinen ein getrocknetes Gemisch von CO und O nicht entzündbar zu machen. H. B. DIXON (*J. Chem. Soc.* **69**, 774; *Ber.* **29**, *Ref.* 1082; *Chem. N.* **73**, 139; *C.-B.* **1896** I, 950).

Auf dem Martinwerk zu Sestri Ponente wurde beobachtet, daß der Gehalt des Generatorgases an CO während des Durchganges durch den sehr h. Wärmespeicher um $^1/_5$ des ursprünglichen Gehaltes abnahm; nachdem die Temp. der betr. Kammer auf etwa 1000° erniedrigt worden war, verminderte sich der Verlust, betrug aber immer noch $^1/_{10}$. Da zugleich der Absatz eines feinen Kohlenstaubes in der Kammer beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß die Zers. des CO nach: $2CO = CO_2 + C$ erfolgte. Eine ähnliche Zers. kann man beobachten, wenn Generatorgas, das noch nicht stark vorgewärmt ist, in den h. Schmelzraum eines Martinofens tritt, denn auch hier findet eine beträchtliche B. von Ruß statt. F. WÜRTENBERGER (*St. u. Eisen* **23**, 447; *C.-B.* **1903** I, 1103).

Die Verbrennungstemp. beträgt für Gemische von CO mit O 3600°, mit atmosphärischer Luft 3000°, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **6**, 292 u. 329; *Compt. rend.* **60**, 527; *J. Pharm.* [4] **1**, 245; *C.-B.* **1865**, 433; *J. B.* **1865**, 53); für ein Gemisch von CO und O 2490° bis 3872°, für ein solches von CO, H und O 2351° bis 3663°, bzw. 2406° bis 3745°, für sein solches von CO und NO 2217° bis 2839°. BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, 545 u. 601; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 554; *J. B.* **1884**, 91). Bei der Verbrennung des Kohlenoxydknallgases im geschlossenen Raume werden maximal 3033° erzeugt. R. BUNSEN (*Pogg.* **131**, 161; *J. B.* **1867**, 40). CO verbrennt an der Luft bei 1430°. H. VALERIUS (*Bull. Acad. Belg.* [2] **38**, Nr. 12; *J. B.* **1874**, 58). Verbrennungstemp. des Kohlenoxydknallgases 3200° (mit einer Dissoziation des CO_2 von ungefähr 30%). MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **93**, 1076;

J. B. **1881**, 1092). Die Entflammungstempp. für Gemische von CO mit O, mit Luft und mit O und CO_2 liegen zwischen 630° und 750°. MALLARD u. LE CHATELIER (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, 2; *J. B.* **1883**, 151). Kohlenoxydknallgas geht in sehr erheblichem Maße schon durch längeres Erhitzen bei 448° in CO_2 über. Die Explosionstemp. in zugeschmolzenen Gefäßen liegt zwischen 518° und 606°. KRAUSE u. VICTOR MEYER (*Ann.* **264**, 85; *Ber.* **24**, *Ref.* 698; *C.-B.* **1891** II, 611); VICTOR MEYER (*Naturw. Rdsch.* **6**, 349; *C.-B.* **1891** II, 740). Ein Gemenge von CO und O explodiert zwischen 650° und 730°, FR. FREYER u. VICTOR MEYER (*Z. physik. Chem.* **11**, 28; *Ber.* **26**, *Ref.* 134; *C.-B.* **1893** I, 457); gibt dabei 636° bis 814°. VICTOR MEYER u. A. MÜNCH (*Ber.* **26**, (1893) 2421; *C.-B.* **1894** I, 134). Reines CO verbrennt vollständig bei 290°. K. W. CHARITSCHKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 461; *C.-B.* **1902** II, 609). Die niedrigste Entflammungstemp. für ein Gemisch von CO und O liegt bei 874° (absol.) und der Zus. $2CO + O_2$. Der Zusatz eines indifferenten Gases (N) erhöht die Entflammungstemp. nach: $T = T' + 80n'$, wobei $n' = \frac{\text{Vol. N}}{\text{Vol. CO}}$ ist. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet sich für $CO + O_2$ zu 1.24 bei 900° und 1.14 bei 1000° (für je 10°). Die Rk. zwischen CO und O verläuft trimolekular und scheint bei einem Überschusse von CO nicht den einfachen Gesetzen der chemischen Kinetik zu gehorchen. K. G. FALK (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 1536; *Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 450; *C.-B.* **1908** I, 439). Die Temp. der Kohlenoxydsauerstoffflamme berechnet sich zu 2764°. Wird CO aus dem Generator mit Luft verbrannt, so erhält man theoretisch eine Höchsttemp. von 1569°. R. GEIPERT (*J. Gasbel.* **49**, 478; *C.-B.* **1906** II, 181).

Entflammungstempp. von Gemischen von CO mit O, mit Luft oder mit O und CO_2 nach MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **91**, 825; *J. B.* **1880**, 139):

CO	O	Luft	CO_2	Entflammungstemp. zwischen
0.85 l	0.15 l			630° und 650°
0.70 l	0.30 l			645° „ 650°
0.30 l	0.70 l			650° „ 680°
0.30 l		0.70 l		650° „ 657°
0.35 l	0.15 l		0.50 l	695° „ 715°
0.15 l		0.35 l	0.50 l	715° „ 725°

Die langsame Verbrennung des CO kann sich bei Tempp. vollziehen, welche viel niedriger liegen als diejenigen der lebhaften Verbrennung. Bei 614° erfolgt die Verb. einer Mischung von 0.30 O und 0.70 CO zu 0.15 auf 100 in der Sek. Durch schrittweises Erhitzen der gleichen Mischung wurde der Beginn der langsamen Verbrennung schon bei 477° erkannt; sie nahm bei dieser Temp. ihren Fortgang zu 0.1 auf 100 in der Sekunde. Bei dem gleichen Vers. begann die langsame Verbrennung einer Mischung von 0.15 O, 0.35 CO und 0.50 CO_2 bei 496°. MALLARD u. LE CHATELIER.

Einfluß fremder Gase auf die Verbrennungstemperatur:

Vol. der fremden Gase auf 1 Vol. Kohlenoxydknallgas:				Temperatur:	
N	Permanente Gase	CO_2	Wasserdampf	Gef.	ber.
		1.61	0.05	2052°	2040°
		1.82	0.04	1880	1860
	0.08	2.01	0.04	1680	1690
	0.06	2.11	0.03	1600	1660
1.27	1.27		0.05	2270	2260
2.11	2.11		0.04	1900	1860

Die Dissoziation scheint bei 2260°, der Verbrennungstemp. des Kohlenoxydknallgases in geschlossenen Gefäßen, noch nicht sehr merklich zu sein. Vernachlässigt man die innere Arbeit, welche die Ausdehnung begleitet, so gibt die gleiche Mischung beim Verbrennen an freier Luft eine Temp. von 2050°. MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **93**, 1076; *J. B.* **1881**, 1092). — CO nimmt unter den brennbaren Gasen eine Sonderstellung ein. Seine hohe Entflammungstemp. und die Langsamkeit der Flammenfortpflanzung zeigen einen Widerstand gegen Oxydation, den seine hohe Verbrennungswärme nicht erwarten läßt. Für CO mit 7% Luftgehalt liegt die untere Entflammbarkeitsgrenze bei 15.9 und die obere bei 74.5, bezogen auf ein Rohr von 40 mm Durchmesser. Bei Röhren mit geringerem Durchmesser nähern sich die beiden Grenzwerte, und in Röhren von einem Durchmesser unter 2.3 mm ist kein Gemisch von CO und Luft mehr brennbar. Die Entflammbarkeit derartiger Gemische nimmt mit dem Drucke sehr schnell ab. Unter 80 mm Druck sind alle Mischungen unentflammbar. Mit steigender Temp. vermindert sich die Menge von CO, welche nötig ist, um ein Gemisch entflammbar zu machen; sie beträgt bei 400°: 14.2, bei 490°: 9.3 und bei 600°: 7.4. H. LE CHATELIER u. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **126**, 1344; *C.-B.* **1898** II, 83).

Bei der Verbrennung von CO mit Luft oder O treten plötzliche anormale Druckerhöhungen auf. MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **95**, 1352; *J. B.* **1882**, 57). — Der Druck im Augenblick der Explosion beträgt für Gemische von CO und O, bzw. von CO, H und O, 10.12, bzw. 8.79 bis 9.81 Atm. BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, 545 u. 601; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 554; *J. B.* **1884**, 90; *Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, 13; *J. B.* **1885**, 178). CO verbrennt sehr viel langsamer als z. B. H oder die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, noch langsamer bei Ggw. von CO_2. BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, 646; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 575; *J. B.* **1884**, 92). — Die Flamme des CO, die in atmosphärischer Luft blau gefärbt ist, ändert ihre Farbe in O nicht. DRAPER (*Phil. Mag.* [3] **30**, (1847) 945; **32**, 100; *Instit.* **16**, (1848) 153; *J. B.* **1847/48**, 162). — Bereits brennendes CO erlischt in trockener Atm., nicht in feuchter. M. TRAUBE (*Ber.* **18**, 1890; *J. B.* **1885**, 367). — Leitet man die Flamme von CO gegen eine Schale mit k. W., so kann man mit dem W. Rkk. auf Peroxyde erhalten. A. BACH (*Compt. rend.* **124**, 951; *C.-B.* **1897** I, 1196). — In einem Gemenge, das durch den elektrischen Funken entzündet werden soll, müssen mindestens $^1/_5$ Vol. CO und $^1/_{15}$ Vol. O vorhanden sein. H. DAVY. Die Grenze der Entzündlichkeit ist mit der Intensität des Funkens etwas veränderlich; auch in einem nicht explosiven Gemenge findet die Vereinigung durch den Induktionsfunken statt. Wird dem Kohlenoxydknallgase so viel CO_2 beigemengt, daß dasselbe 60% bis 65% des Gemisches beträgt, so explodiert es nicht mehr. BERTHELOT (*Compt. rend.* **68**, 1035; *Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, 178; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 99; *Instit.* **37**, 147; *J. B.* **1869**, 19). In einem vollständig trockenen Gemenge von CO und O wird durch den elektrischen Funken keine Explosion hervorgerufen, wohl aber bei Ggw. einer kleinen Menge Wasserdampf. Im letzteren Falle setzt sich H_2O mit CO zu CO_2 und H um; H bildet mit O wieder H_2O, das aufs neue mit CO reagiert. H. B. DIXON (*Chem. N.* **46**, 151; *J. B.* **1882**, 249). M. TRAUBE (*Ber.* **18**, 1890; *J. B.* **1885**, 367). Es erfolgen die Rkk.: $CO + H_2 + O = CO_2 + H_2$ und: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. Werden die Gase bei einer genügend hohen Temp. zur Explosion gebracht, sodaß sich dabei der Wasserdampf nicht verdichten kann, so bleibt der Affinitätskoeffizient konstant, wie auch die angewendete Menge O sei; jedoch unter der Voraussetzung, daß der Gehalt des Gemisches an H mehr als das Doppelte vom Gehalte an O beträgt. Der überschüssige O kann nicht eher auf CO reagieren, als bis dieses durch Wasserdampf zers. ist, sodaß O eigentlich mit dem frei gewordenen H reagiert. H. B. DIXON (*Proc. Roy. Soc.* **37**, 56; *J. B.* **1884**, 90; vgl. a. *Phil. Trans.* **1884**, 617; *Ber.* **18**, (1885) *Ref.* 360). — 1 Vol. CO verbrennt bei Verwendung des CLARKE'schen Apparats durch einen kleinen Funken mit etwa 0.5 Vol. O eben noch bei 219 mm Druck. LOTHAR MEYER u. K. SEUBERT (*Ann.* **226**, 87; *Ber.* **17**, *Ref.* 557; *J. B.* **1884**, 1555). Wenn Funken durch ein trockenes Gemenge von CO und O schlagen, so findet

partiell Vereinigung der beiden Gase statt, aber eine feste Grenze wird nicht erreicht. H. B. DIXON u. H. F. LOWE (*J. Chem. Soc.* **47**, 571; *Chem. N.* **51**, 309; *Ber.* **18**, *Ref.* 596; *J. B.* **1885**, 288). — Trockenes CO ist nicht unentzündlich, sondern nur schwer entzündlich; ein sehr starker Funken und nicht zu geringe Dichte des Gases sind notwendig. Man muß z. B. durch die primäre Spule eines STÖHRER'schen Induktionsapparats mittlerer Größe den Strom von vier großen Chromsäureelementen leiten, dann entzündet der Funke das Gemisch bei 443 mm. Unter 275 mm war die Explosion unvollständig. Neben der Oxydation findet auch Reduktion von CO_2 zu CO und O statt, um so mehr, je schwächer der Funken ist. Die Entzündung kann sich nur schwierig weiter verbreiten, da schon ein geringer Wärmeverlust die Abkühlung unter die Entzündungstemp. bringt. Je verdünnter das Gasgemisch ist, desto größer ist relativ der Verlust an Wärme. Da sowohl die Entzündung des Knallgases wie die Reduktion des Wasserdampfes bei sehr viel niedrigeren Tempp. erfolgen als die Entzündung des Kohlenoxydknallgases, so verbrennt feuchtes oder mit H gemengtes CO leichter als reines. Die Entzündung kann sich in jenem besser als in diesem verbreiten, weil die Temp. bedeutend tiefer fallen darf, bevor sie unter die Entzündungstemp. des H geht, die Verbrennung des letzteren aber immer wieder eine bedeutende Wärme entwickelt. LOTHAR MEYER (*Ber.* **19**, 1099; *J. B.* **1886**, 386). Geht durch ein getrocknetes Gemisch von CO und O ein Funken, welcher zwischen Drähten von 7 mm Entfernung entsteht, so erfolgt keine Explosion, nur B. eines Hofes aus blauem Licht rings der Funkenspur. H. B. DIXON (*Ber.* **38**, 2419; *C.-B.* **1905** II, 598).

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung beträgt weniger als 1 m in der Sekunde, R. BUNSEN (*Pogg.* **131**, 161; *J. B.* **1867**, 40); 2.2 m. MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **93**, 145; *J. B.* **1881**, 1087). Die Explosionswelle von CO und mit Wasserdampf bei 10° gesättigtem O erreicht in einer Röhre von 13 mm Durchmesser eine Ausdehnung von über 1500 m in der Sekunde, H. B. DIXON (*Chem. N.* **46**, 151; *J. B.* **1882**, 250; *Proc. Roy. Soc.* **37**, 56; *J. B.* **1884**, 90); sie setzt sich mit einer Geschwindigkeit fort, welche nahezu gleich der Vorwärtsbewegung der Moleküle ist. H. B. DIXON (*Chem. N.* **73**, 139; *C.-B.* **1896** I, 950). — Photogramme der Flammen von trockenen oder feuchten Gemischen von CO mit Luft zeigen deutliche Unterschiede, indem die Flamme bei Ggw. von Wasserdampf heller und kürzer ist. H. B. DIXON, E. H. STRANGE u. E. GRAHAM (*J. Chem. Soc.* **69**, 759; *Chem. N.* **73**, 138; *Ber.* **29**, *Ref.* 1082; *C.-B.* **1896** I, 950). O im Entstehungszustande scheint auf CO ohne großen Einfluß zu sein. Wird CO mit einem Überschusse von O in eine Explosionsflamme gebracht, indem eins von beiden Gasen sich im Entstehungszustande befindet, so ist die Verbrennung selten vollständig. E. J. RUSSEL (*Proc. Chem. Soc.* **16**, 42; *C.-B.* **1900** I, 650). — In durch fl. Luft oder durch festes CO_2 und Ae. abgekühlten Gemischen von CO und O wird durch den elektrischen Funken bei gewöhnlicher Temp. eine Explosion nicht hervorgebracht. War das Gasgemisch vorher nur auf —15° abgekühlt, so veranlaßte schon der erste Funken immer eine Explosion, die aber ausblieb, wenn das Gemisch auf —50° abgekühlt war. Nach dem Trocknen zwischen —50° und —35° brachten schwache Funken das Gemisch in der Regel nicht zur Explosion, starke Funken aber immer; indessen war ein einziger starker Funken häufig ohne Einw., wogegen beim Durchleiten des zweiten oder dritten regelmäßig Explosion erfolgte. Die durch starke Funken in zwischen —50° und —35° getrockneten Gasen hervorgebrachte Explosion zeigt einen wesentlich anderen Charakter als die bei feuchten Gasen. Während letztere äußerst lebhaft und heftig erfolgt und einen metallischen Ton hervorbringt, findet erstere ruhig statt; die Explosionswellen pflanzen sich oft ganz langsam innerhalb des Gefäßes fort, und das in den kühleren Teilen des Apparates befindliche Gas ist unverändert. Wenn der Dampfdruck des W. geringer ist als etwa 0.03 mm (wie es bei einem auf —50° abgekühlten Gemische der Fall ist), so explodieren die Gase nicht; ist der Dampfdruck geringer als etwa 0.16 mm, so ist die Explosion sehr schwach. Im ersten Falle beträgt die Menge

des anwesenden Wasserdampfes ungefähr $^1/_{24000}$, im zweiten ungefähr $^1/_{5000}$ des Vol.; bei —61° würde die Wasserdampfmenge ungefähr $^1/_{100000}$ des Gasvolumens betragen. Es scheint, daß bei gewöhnlicher Temp. eine Explosion des Gemisches beim Durchschlagen des elektrischen Funkens nicht stattfindet, wenn auf 24000 Mol. Gas weniger als 1 Mol. Wasserdampf kommt. A. F. GIRVAN (*Proc. Chem. Soc.* **19**, (1903) 236; *C.-B.* **1904** I, 140). — Temperatursteigerung bis 200° bewirkt Erweiterung der Explosionsgrenzen; bei 300° sinken sie. N wirkt als Verdünnungsmittel nicht wesentlich verschieden von O, dagegen hemmt CO_2 die Explosion bedeutend stärker. Die Explosionsgrenzen, welche sich im letzteren Falle mit wachsender Temp. anfänglich erweitern, sinken dann schnell bei weiterer Steigerung, was sich durch allmähliche Vereinigung von CO und O erklärt. Nach dem Trocknen mit P_2O_5 büßt CO seine Explosionsfähigkeit vollständig ein. J. ROSZKOWSKI (*Z. physik. Chem.* **7**, 485; *C.-B.* **1891** II, 103). — Sind die Gase nicht vollständig ausgetrocknet, z. B. nicht mit P_2O_5, sondern nur mit H_2SO_4, so bleibt genug Feuchtigkeit zurück, um die Verbrennung zu übertragen, die dann allerdings nicht den Charakter einer Explosion hat, sondern sich im Eudiometer so langsam fortpflanzt, daß man sie mit den Augen verfolgen kann. Andere Gase, wie SO_2 und N_2O, können den Wasserdampf in dieser Beziehung nicht ersetzen; nur CN macht eine Ausnahme. Fügt man Cyan dem Gemenge von CO und O in Mengen zu, die 10% etwas überschreiten, so erhält man durch den elektrischen Funken augenblicklich eine Explosion. Es hängt dies wahrscheinlich von der hohen Verbrennungswärme des Cyans ab. Bei den Versuchen wird der Wasserdampf wahrscheinlich dissoziiert, und zwar ist die Dissoziationstemp. der Wassermoleküle eine niedrigere als diejenige der Sauerstoffmoleküle. Die ersteren sind daher eher imstande, den zur Verbrennung des CO nötigen O herzugeben, als die Sauerstoffmoleküle selbst. BÉKÉTOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **2**, 175; *C.-B.* **1891** II, 449). — Bei weniger als 12% Cyan ist die Verbrennung des CO unvollständig. Gleiche Ergebnisse liefert der Ersatz des Cyans durch CS_2. Je intensiver die erregende Flamme ist, um so größer ist die Menge des verbrannten CO. Die Dissoziation des CO_2 bei hoher Temp. kann die Ursache dafür sein, daß das CO in der Vorderfläche der Explosionswelle des Cyans nicht verbrennt, sondern nur in den kälteren Ebenen dahinter. H. B. DIXON (*J. Chem. Soc.* **69**, 774; *Ber.* **29**, *Ref.* 1082; *Chem. N.* **73**, 139; *C.-B.* **1896** I, 950). — Cl verhindert die Verbrennung des CO. Kohlenoxydknallgas, mit Cl gemischt, läßt sich durch den Funken nicht entzünden, und eine in O brennende Flamme von CO erlischt, sobald irgend erhebliche Mengen von Cl zugeleitet werden. G. SCHLEGEL (*Ann.* **226**, 133; *J. B.* **1884**, 153). S. a. LOTHAR MEYER (*Ber.* **19**, 1104; *J. B.* **1886**, 387). — Bringt man ein trockenes Gemisch von Chlordioxyd und CO zur Explosion, so wird das CO, wiewohl O im Überschusse vorhanden ist, nicht vollständig oxydiert. Je trockener das Gemisch ist, um so weniger CO wird verbrannt. Es scheint also O im Entstehungszustande CO keineswegs leichter zu oxydieren als gewöhnlicher Sauerstoff. H. B. DIXON u. E. J. RUSSEL (*Proc. Chem. Soc.* **1896/97**, Nr. 179, 99; *J. Chem. Soc.* **71**, 605; *C.-B.* **1897** II, 13 u. 92). Die Explosion von trockenen Chloroxyden, verbunden mit einem Freiwerden von O in statu nascendi, verursacht nur eine partielle Verbrennung des CO. Gleiche Vol. von CO und NO explodieren über Hg leicht bei Berührung mit einem Funken in Ggw. einer Spur von Wasser, trocken nicht. H. B. DIXON (*Ber.* **38**, 2419; *C.-B.* **1905** II, 597).

Die Explosionsflamme von CO leitet elektrisch. Bei Mischungen mit gleichem oder größerem Vol. O wenig, bei solchen von 2 T. CO mit 1 T. O zehnmal mehr. Ein bemerkbarer Einfluß der Trockenheit der Gase auf die Größe der Abweichung ist nicht zu konstatieren. R. DE MUYNCK (*Bull. Acad. Belg.* **1907**, 901; *C.-B.* **1908** I, 593).

CO und O, im Verhältnis 2 : 1 gemischt, verbinden sich unter dem Einflusse der elektrischen Überströmung miteinander; ein Teil des O wird vom Hg aufgenommen, während ein Teil des CO sich in C_4O_3 (s. S. 548) verwandelt hat. Dieser unvollständige Charakter der Rk. bleibt auch bestehen, wenn O

im Überschusse zugegen ist. Von einer Mischung gleicher Vol. CO und O blieben 2% CO unverändert, während 93% CO in CO_2 und 5% in C_4O_3 übergegangen waren. Der Überschuß des O bedingt daher nicht die vollständige Verb. des CO; im Gegenteile wird die beginnende Zers. des CO_2 durch die Ggw. des O nicht verhindert. BERTHELOT (*Compt. rend.* 88, 50; *Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, 142; *J. B.* **1879**, 193). Stille Entladung übt auf ein Gemisch von CO und O einen die Explosion beschleunigenden Einfluß aus, der dadurch erklärt werden kann, daß sich O infolge des Wechselfeldes, wenn auch nur teilweise, in O_3 umwandelt. Tatsächlich besitzt O_3 im Gemische mit CO eine höhere Explosionsgeschwindigkeit als ein Gemenge von CO und O, und KJ-Stärkepapier bläut sich in den Explosionsgasen eines Gemisches von CO und Sauerstoff. H. FASSBENDER (*Z. physik. Chem.* **62**, 743; *C.-B.* **1908** II, 568).

Leitet man ein trockenes Gemisch von O und CO mit gemessener Geschwindigkeit durch ein mit glasierten Porzellanstäbchen angefülltes glasiertes Porzellanrohr (von einem Eisenrohre umgeben) und erhitzt, so ergeben sich für ein Gemenge von 2 Vol. CO und 1 Vol. O die folgenden, in % für CO_2 ausgedrückten Grenzwerte:

t°	195	302	365	365	408	418	468	500	504	566	575	600	689	788	855
% CO_2	0.13	9.44	1.41	1.01	3.03	3.41	4.64	6.2	7.3	14.43	17.27	21.14	46.36	60.3	65.0.

Eine Beimengung von N setzt den Grenzwert herab, und auch ein Überschuß von CO_2 scheint die B. von CO_2 gleichfalls zu vermindern. H. HÉLIER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, 521; *C.-B.* **1897** I, 847).

Die Anfangsgeschwindigkeit der Rk. bei Tempp. in der Nähe von 370° ist von der Konz. des O kaum abhängig, dagegen der ersten Potenz der Konz. des CO angenähert proportional. Ggw. von CO_2 erniedrigt die Anfangskonz. Zunehmende Konz. an Wasserdampf erhöht die Anfangsgeschwindigkeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner abhängig von der Reihenfolge, in welcher die reagierenden Gase in das Reaktionsgefäß gebracht werden. Vorhergehendes Evakuieren des Gefäßes erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Zuweilen findet sofort bei der Einführung des Kohlenoxydknallgases in das erhitzte Rohr momentane Rk. des ganzen Gemisches statt, ohne daß eine eigentliche Explosion beobachtet wird. Die Ursache der Unregelmäßigkeiten ist hauptsächlich in dem katalytischen Einfluß der Gefäßwände zu suchen, der je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist. H. KÜHL (*Z. physik. Chem.* **44**, 385; *C.-B.* **1903** II, 539). In einem Apparat aus Quarzglas beobachtet man eine noch weit stärkere Katalyse, sodaß man die Temp. auf etwa 300° ermäßigen muß, um verfolgbare Geschwindigkeit zu erhalten. Ist CO im Überschusse, so nimmt die absol. Geschwindigkeit der Rk. etwas ab; bei äqu. Mengen von CO und O bleibt sie während der ganzen Dauer der Rk. etwa dieselbe; bei Überschuß an O nimmt sie mit dem Verschwinden des CO bedeutend zu. O reagiert also etwa proportional seiner Konz., während CO ein starker negativer Katalysator ist. CO_2 ist auf die Geschwindigkeit der Rk. ohne Einfluß. Der Verlauf der Rk. läßt sich empirisch durch: $\frac{dx}{dt} = k \frac{140 + a - x}{45 + b - x}$ darstellen, wobei $a = O_2$, $b = 2CO$, $x = 2CO_2$ ist. Diese Gleichung gilt auch angenähert bei sehr großen Überschüssen an CO und O. Zehn Grad Temperaturerhöhung vergrößert die Geschwindigkeit der Rk. im Verhältnis 1.8 und 1.4 : 1. Bei etwa gleichen Oberflächen und gleichen Gasmengen haben Quarzit und Quarzglas ungefähr die gleiche katalytische Wrk., während die vom Bergkristall nur $^1/_{50}$ ist. CO übt seine Giftwirkung auf Katalysatoren auch dann aus, wenn es selbst reagierender Bestandteil des Systems ist, und die Hemmung ist so stark, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge an CO fast umgekehrt proportional ist. M. BODENSTEIN u. F. OHLMER (*Z. physik. Chem.* **53**, 166; *C.-B.* **1905** II, 1147).

Vorlesungsversuch betr. die B. aus CO und Sauerstoff: H. B. DIXON (*Chem. N.* **46**, 151; *J. B.* **1882**, 249); die volumetrischen Beziehungen zwischen CO, CO_2 und Sauerstoff: LEPSIUS (*Ber.* **23**, 1422; *C.-B.* **1890** II, 131). — Diskussion der in einigen Lehrbüchern aufgestellten, die B. von CO_2 aus CO und O bei Ggw. von Wasserdampf betreffenden Theorien: H. B. DIXON (*J. Chem. Soc.* **69**, 774; *Ber.* **29**, *Ref.* 1082; *Chem. N.* **73**, 139; *C.-B.* **1896** I, 950; *J. Gasbel.* **48**, 71; *C.-B.* **1905** I, 1296; *Ber.* **38**, 2419; *C.-B.* **1905** II, 597).

Ozonisierter O oxydiert CO weder im direkten Sonnenlichte noch bei 300°, J. REMSEN u. M. S. SOUTHWORTH (*Ber.* **8**, 1414; *J. B.* **1875**, 183); weder im zerstreuten Tageslichte, noch im direkten Sonnenlichte, J. REMSEN u. M. S. SOUTHWORTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **11**, 136; *J. B.* **1876**, 214); E. BAUMANN (*Z. physiol. Chem.* **5**, 244; *J. B.* **1881**, 157); auch nicht im Momente seines Überganges in Sauerstoff. J. REMSEN (*Am. Chemist* **4**, 50;

J. B. **1882**, 223). Das Oxydationsvermögen des O_3 ändert sich mit der Temp. und der Konz. (durch 3.78 % O_3 enthaltenden O, wie er bei Anwendung von 18 $K_2Cr_2O_7$-Elementen (18 Volt) und eines Ruhmkorff'schen Induktors erhalten wird, wird CO bei gewöhnlicher Temp. und noch mehr bei 250° oxydiert; bei Anwendung von nur zwei Zellen erst bei 250°. Wm. App. Jones (*Am. Chem. J.* **30**, 40; *C.-B.* **1903** II, 347). — Die Oxydation ist sehr stark vom Wetter abhängig und bei gewöhnlicher Temp. sehr gering. C. E. Waters (*Am. Chem. J.* **30**, 50; *C.-B.* **1903** II, 348). — Eine bedeutende Menge von O_3 (stark genug, um $^2/_3$ des CO zu verbrennen) ruft keine leichtere Entzündlichkeit eines getrockneten Gemisches von CO und O hervor. H. B. Dixon (*Ber.* **28**, 2419; *C.-B.* **1905** II, 598). — Wurden Kohlenoxydsauerstoffgemische mittels einer Quecksilberlampe, mit deren Hilfe 3 % O_3 aus reinem O erzeugt wurden, bestrahlt, so kontrahierte sich ein mit H_2SO_4 getrocknetes, aus gleichen Anteilen bestehendes Gemenge erst langsam, dann schnell und schließlich wieder langsam. Die Rk. kam zum Stillstand, als 22.95 % des CO in CO_2 verwandelt waren und 36.93 % O des ursprünglichen O in O_3. Gleiche Vol. mit P_2O_5 getrockneter Gase vereinigen sich etwa ebenso schnell. Es wurden 13.52 % CO in CO_2 und 37.48 % O in O_3 verwandelt. In mit Wasserdampf von 16° gesättigtem Gemenge war die Geschwindigkeit ziemlich gleichförmig. Als die Kontraktion denselben Wert erreicht hatte wie bei dem ersten Vers., waren 53.2 % CO und 2.6 % O umgesetzt. S. Chadwick, J. E. Ramsbottom u. D. L. Chapman (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 287; *C.-B.* **1906** I, 339). — Bei der Einw. von ultraviolettem Lichte auf ein feuchtes Gemenge von CO und O im verschlossenen Quarzkölbchen tritt Kontraktion um 3.1 % ein. Das belichtete Gas enthielt 2.5 % Kohlendioxyd. H. Thiele (*Ber.* **40**, (1907) 4915; *C.-B.* **1908** I, 508).

Bei der Absorption von O durch feuchten P wird etwa vorhandenes CO auch teilweise oxydiert. Aus einer Mischung von atmosphärischer Luft und CO verschwanden z. B., als 11.67 ccm O absorbiert wurden, 0.86 % CO, und bei der Absorption von 119.36 ccm O: 3.69 ccm CO. Aus einem Gemenge von CO mit 1 Vol. O und 3 bis 4 Vol. CO_2, oder aus dem von reinem O mit einem sehr großen Überschusse von CO verschwanden bei der Oxydation von 47 ccm O: 3.27 ccm CO, von 54 ccm O: 5.07 ccm CO und von 230 ccm O: 10.04 ccm CO. Boussingault (*Compt. rend.* **58**, 777; *Bull. soc. chim.* [2] **1**, 452; *J. prakt. Chem.* **94**, 336; *Z. anal. Chem.* **3**, 349; *C.-B.* **1864**, 636; *J. B.* **1864**, 120). CO wird durch die über feuchtem P befindliche Luft schon bei gewöhnlicher Temp. zu CO_2 oxydiert, A. R. Leeds (*Ber.* **12**, 1836; *J. B.* **1879**, 230); nicht, wenn man das CO mit der über feuchten P geleiteten Luft in einem zweiten Gefäße, das keinen P enthält, zusammentreten läßt, oder wenn man durch feuchten P ozonisierte Luft mit CO über Fe leitet. E. Baumann (*Z. physiol. Chem.* **5**, 244; *Ber.* **14**, 2706; *J. B.* **1881**, 156). So konnte kein CO_2 erhalten werden. Die beobachtete B. ist auf die Einw. des gebildeten O_3 auf die Korke und Gummischläuche des Apparats zurückzuführen; auch werden Verbb. des P gebildet. J. Remsen u. E. H. Keiser (*Am. Chem. J.* **4**, 454; *Ber.* **16**, 1095; *J. B.* **1883**, 273). Leitet man in einem nur aus Glasteilen bestehenden Apparat unter allen Vorsichtsmaßregeln ein Gemenge von Luft und CO über feuchten P, so wird immer CO_2 gebildet. (Bei 20° bis 26° wurden 2.6 % bzw. 1.3 % CO oxydiert.) E. Baumann (*Ber.* **16**, 2146; *J. B.* **1883**, 274). Wenn man sorgfältig jede Berührung des O_3 mit organischen Substanzen ausschließt, bildet sich auf jeden Fall schon bei gewöhnlicher Temp. CO_2 in quantitativ bestimmbaren Mengen. A. R. Leeds (*Chem. N.* **48**, 25; *Ber.* **16**, 2660; *J. B.* **1883**, 275). — CO wird durch feuchten P und Luft nicht oxydiert. Die Ursache der Entw. von CO_2 lag in einem Kohlenstoffgehalt des angewandten Phosphors. Ira Remsen u. E. H. Keiser (*Am. Chem. J.* **5**, 424; *J. B.* **1883**, 276; *Ber.* **17**, 83; *Chem. N.* **49**, 142; *J. B.* **1884**, 330). Das gebildete CO_2 läßt sich nicht auf einen Kohlenstoffgehalt des P zurückführen. E. Baumann (*Ber.* **17**, 283; *J. B.* **1884**, 330). — Bei der Oxydation von feuchtem P gebildetes O_3 bewirkt bei gewöhnlicher Temp. keine, bei 250° dagegen eine zwar schwache, aber deutlich nachweisbare Oxydation.

Wird Luft und CO durch ein System zusammengeschmolzener Waschflaschen, welche nacheinander KOH, $Ba(OH)_2$, P (etwa 25 bis 30 g und 10 ccm W.), H_2O, $Ba(OH)_2$, KOH enthalten, geleitet, so wird CO_2 in Ausbeuten von 0.65 bis 2.13 % der berechneten Menge erhalten. Der Betrag der Oxydation ändert sich mit der Menge des P und der Geschwindigkeit des Gasstromes. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Oxydation des CO durch Luft und feuchten P auf der B. von H_2O_2 beruht. Wm. App. Jones.

CO wird schon durch rotglühende Kohle oder einen rotglühenden Eisendraht entzündet. H. Davy. Leitet man CO oder dieses enthaltende Gase bei 350° bis 450° über Ni oder Co, so wird CO zerlegt unter B. von Karbid und CO_2. Ersteres wird durch Wasserdampf bei annähernd derselben Temp. nach: $Ni_xC + 2H_2O = Ni_x + CO_2 + 2H_2$ zersetzt. L. Mond u. C. Langer (*D. R.-P.* 51572 (1889); *Ber.* **23**, *Ref.* 523; *C.-B.* **1890** II, 32). Die Oxydation von CO beginnt bei Ggw. von Ni nicht vor 230°, bei Ggw. von Fe nicht vor 330° und bei Ggw. von Pt nicht vor 450°. P. Sabatier u. J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 294; *C.-B.* **1903** I, 1247). Wird durch ein zuvor auf —80° abgekühltes Gemisch von CO und O ein Ag- oder Golddraht hindurch geleitet, dieser dann durch den Strom zur Rotglut erhitzt und schließlich geschmolzen, so findet eine sichtbare Vereinigung des Gemisches nicht statt. A. F. Girvan. An einer erhitzten Platinspirale verbrennt ein Gemenge von CO und Luft weiter. H. Davy. Eine vollkommen trockene Mischung von CO und O wird durch glühende Platindrähte nicht zur Explosion gebracht. H. B. Dixon (*Chem. N.* **46**, 151; *C.-B.* **1882**, 748; *J. B.* **1882**, 249). Erhitzt man die von H befreite feine Platinspirale auf Rotglut, so leuchtet sie sofort intensiv auf und bewirkt nach einigen Min. vollkommene Vereinigung der beiden Gase. H. B. Dixon u. H. F. Lowe (*J. Chem. Soc.* **47**, 571; *Chem. N.* **51**, 309; *Ber.* **18**, *Ref.* 596; *J. B.* **1885**, 288). Ist das Gemisch von CO und O vorher auf etwa —35° abgekühlt worden, so bringt ein Platindraht bei Rotglut eine ruhige und schwache Explosion hervor. War das Gemisch dagegen zwischen —80° und —180° getrocknet, so wirkt das Pt zwar auch noch katalytisch und glüht einige Sekunden lang; ein anderes Zeichen einer chemischen Einw. ist aber nicht zu beobachten. Nach Aufhören des Glühens wurde die Platinspule einige Minuten hindurch auf Weißglut erhalten; bei der Analyse wurden dann ungefähr 1/3 des Gemisches von wss. KOH absorbiert, während sich der Rückstand noch als explosiv erwies. A. F. Girvan. Platinblech mit vollkommen reiner Oberfläche veranlaßt im Kohlenoxydknallgase langsam B. von CO_2, etwas schneller, wenn man das gebildete CO_2 durch KOH absorbirt. W. Ch. Henry (*Phil. Mag. J.* **6**, 354; *J. prakt. Chem.* **5**, 109; *Pogg.* **36**, (1835) 150). Platinschwamm bewirkt erst bei mäßigem Erwärmen, Döbereiner (*Schw.* **34**, (1822) 91; **38**, (1823) 321; **39**, (1823) 159; **42**, (1824) 60; **63**, (1831) 465; *Gilb.* **74**, (1823) 269), W. Henry (*Ann. Phil.* **21**, (1823) 364; **25**, (1825) 416), schon in der Kälte, Dulong u. Thénard (*Ann. Chim. Phys.* **23**, (1823) 440; **24**, (1823) 380) langsame Verbrennung. — Platinpapierasche wirkt schon bei gewöhnlicher Temp. ein, muß aber, um zu erglühen, vorher mäßig erwärmt sein. Pleischl (*Schw.* **39**, (1823) 142, 201 u. 351; *Gilb.* **76**, (1824) 98); Delarive u. Marcet (*Ann. Chim. Phys.* **39**, (1828) 328). — Leitet man ein Gemisch von CO und O oder von Leuchtgas und O über platinierten Asbest, so tritt schon bei gewöhnlicher Temp. (5° bis 15°) langsame Verbrennung unter B. von CO_2 ein, und zwar bei CO schneller als bei Leuchtgas. Bei kurzem Durchleiten des Gasgemisches über Bimssteinstücke oder Pfeifenthon war auch bei 50° bis 60° und selbst bei 80° bis 90° keine Entw. von CO_2 zu bemerken, während sie bei längerer Einw. eintrat. Auf CO wirkte hierbei Bimsstein bei einer niedrigeren Temp. als Pfeifenthon, während bei Ggw. des letzteren Leuchtgas früher oxydiert wurde. Das gebildete CO_2 wird in den Poren festgehalten, und zwar von Pfeifenthon fester als von Bimsstein. P. J. van Kerckhoff (*Arch. néerland.* **7**, 230; *Chem. N.* **26**, 219; *J. B.* **1872**, 220). — Palladiumpapierasche verhält sich wie die von Platin. Pleischl; Delarive u. Marcet. — Palladiumasbest (in einem Porzellanrohr nach Verdrängung der Luft in der Kälte in einem langsamen Strome von CO erhitzt) bildet

bereits unterhalb der Rotglut beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd. F. C. Phillips (*Am. Chem. J.* **16**, 255; *Ber.* **27**, *Ref.* 728; *C.-B.* **1894** I, 946; *Z. anorg. Chem.* **6**, 245; *C.-B.* **1894** II, 5). — Die Temp. der beginnenden Verbrennung von CO bei Ggw. von palladiniertem CuO beträgt 100° bis 105°. Bei t° sind in einer Stunde verbrannt:

t°	125 bis 130	135 bis 140	145 bis 150	155 bis 160	175 bis 180	195 bis 200
ccm	56.4	86.1	196.7	425.1	599.5	654.9

E. D. Campbell (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 681; *C. B.* **1896** I, 19).

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Vol. H, 2 Vol. CO und 1 Vol. O in einer Glasröhre bis zum Erweichen des Glases, so erfolgt langsam Verbrennung, und das Verhältnis von dem oxydierten H zu dem oxydierten CO ist 3 : 2. Entzündet man das gleiche Gasgemisch durch den elektrischen Funken, so ist das Verhältnis der angegriffenen Gase wie 3 : 1, woraus folgt, daß bei höherer Temp. der O größere Affinität zu H, bei niedrigerer Temp. dagegen zu CO besitzt. W. Henry. — Verpufft man ein Gemenge von H und CO mit einer zur Verbrennung unzureichenden Menge von O, so stehen die Vol. des gebildeten CO_2 und des Wasserdampfes stets in einfachen Verhältnissen zueinander. R. Bunsen (*Ann.* **85**, 137; *J. B.* **1853**, 307; *Gasometrische Methoden*, *Braunschweig* **1857**, 269). — Dieser Satz ist auch gültig, wenn NO an Stelle des O angewendet wird, sowie unter Umständen, welche auch auf die Affinitäten des H und CO verändert einwirken, nämlich bei Verd. des Gasgemenges mit N und bei Verpuffung desselben in engen Röhren. Neben den einfachen Proportionen 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 . . . finden sich auch minder einfache, wie 5 : 2, 9 : 2, 5 : 4, 5 : 8, 10 : 3 . . . . Bei der Verbrennung konstanter Gemische von CO und H mit wechselnden Mengen von O in weiten Eudiometern erreichen die Affinitätskoeffizienten ihr Maximum, wenn möglichst wenig O angewendet wird, das Gemenge sich also der Entzündlichkeitsgrenze nähert. Die Maximalwerte der Koeffizienten schwanken für Gemische, in welchem dem Vol. nach H : CO = 1 : 1 bis 5.718 : 1 ist, zwischen 2.93 u. 3.43 (Mittel 3.14). In den Gemengen, welche mehr CO als H enthalten, sinken die Maximalwerte unter 3; die äußersten Grenzen sind 2.75 und 2.35 (Mittel 2.54). Mit wachsendem Gehalte an H bleibt das Verhältnis der Affinitäten von H und CO gleich, während sich mit der Zunahme von CO eine entschiedene Verstärkung in der Affinität dieses Gases zu O geltend macht. Auch bei vermehrten Mengen von O zeigt sich deutlich die Neigung zu einer Verminderung der Affinitätskoeffizienten, wenn CO überwiegt. Mit der Zunahme des O sinken die Affinitätskoeffizienten sprungweise und nähern sich einem Minimum. Das ursprüngliche Verhältnis H : CO scheint niemals erreicht zu werden, da der H wegen seiner größeren Verwandtschaft zum O vollständig verbrannt ist, wenn noch CO übrig bleibt. Durch Ggw. von N wird die Affinität des H zum O abgeschwächt, die des CO in entsprechendem Maße vergrößert. Diese Einw. ist besonders stark, wenn bei der Verbrennung des Gemenges ohne N der Affinitätskoeffizient seinem Maximum am nächsten war. Werden gleich zusammengesetzte Gemenge von CO, H und O einmal in weiten und sodann in engen Röhren verpufft, so ist das Resultat meist verschieden, und zwar erscheint in letzterem Falle gewöhnlich die Affinität des H vermehrt, die des CO entsprecbend vermindert. E. von Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 273; *J. B.* **1874**, 49). Wenn man CO mit wachsenden Mengen von Knallgas mischt und verpufft, so entstehen Wasserdampf und CO_2 in stetig zunehmendem Verhältnis. Wenn man ein Gemisch von CO und Wasserdampf mit wachsenden Mengen von O verpufft, so entstehen ebenfalls Wasserdampf und CO_2 in stetig veränderlichem Verhältnis. Ist vor der Verbrennung schon Wasserdampf vorhanden, so verbrennt weniger H und mehr CO als in demselben Gemische trockener Gase. Das Verhältnis der Verbrennungsprodukte ($H_2O : CO_2$) findet sich im feuchten Eudiometer stets vermindert, und zwar um so mehr, je größer die relative Menge des vorhandenen Wasserdampfes ist. Bei Ggw. von CO_2 verbrennt mehr H und weniger CO. Bei Gemischen von H und CO nimmt mit steigender Menge an O das Verhältnis der Verbrennungsprodukte anfangs zu, erreicht ein Maximum, wenn etwa 30% bis 35% der brennbaren Gase verbrannt sind, und sinkt dann gleichmäßig auf den Grenzwert herab, den es erreichen muß, wenn alles verbrannt ist, d. h. auf das Verhältnis des H zum CO vor der Verbrennung. Das Verhältnis des entstehenden Wasserdampfes zum entstehenden CO_2 ist gleich dem Verhältnis des unverbrannten H zum unverbrannten CO, multipliziert

mit einem Affinitätskoeffizienten, der von dem Verhältnisse der brennbaren Gase unabhängig ist, sich aber mit der relativen Menge des hinzugefügten O ändert. Der Affinitätskoeffizient schwankt zwischen 4.0 und 6.4 etwa, wenn zwischen 20% bis 70% der brennbaren Gase verbrannt sind. Es verbrennt also immer relativ mehr H als CO. Bei gleicher Sauerstoffmenge bleibt der Affinitätskoeffizient konstant, nicht nur, wenn man das Verhältnis des H zum CO abändert, sondern auch, wenn man den nicht verbrennenden Anteil der brennbaren Gase ganz oder teilweise durch ein indifferentes Gas mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften (z. B. N) ersetzt, obgleich sich in beiden Fällen das Verhältnis der unverbrannten Gase und der Verbrennungsprodukte ändert. Den Affinitätskoeffizienten beeinflussen auch die Verbrennungstemp. und diejenigen mit dem Gehalte an O zusammenhängenden Eigenschaften, welche auf die Temperaturverhältnisse während der Rk. einwirken können. A. Horstmann (*Ber.* **10**, 1626; *Ann.* **190**, 228; *J. B.* **1877**, 22). S. a. L. Meyer (*Ber.* **10**, 2117; *J. B.* **1877**, 25). Das Verhältnis zwischen Wasserdampf und CO wächst bei stetig abnehmendem Gehalte des Gasgemisches an CO nicht sprungweise, sondern stetig. Bunsen (*Gasom. Meth.*, 2. Aufl., *Braunschw.* **1877**, 353). Bei feuchten Gasen nähern sich wohl diese Verhältnisse von Wasserdampf zu CO_2 ganzen Zahlen, aber von einer sprungweisen Änderung oder längeren Konstanz jener Verhältnisse ist nichts zu bemerken. Das in fl. Form vorhandene W. übt keinen merklichen Einfluß auf den Verbrennungsprozeß aus. Durch Zusatz von N wird mehr CO und weniger H verbrannt. E. v. Meyer (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 290; *J. B.* **1878**, 21). — Wenn CO_2 in wechselnder Menge zu Gemischen von H und CO mit unzureichendem O hinzugesetzt wird, so verbrennt immer weniger CO und entsprechend mehr H als ohne Zusatz von CO_2. So kann CO vollständig vor der Verbrennung geschützt werden, und unter Umständen wird die Menge des CO vermehrt, indem ein Teil des CO_2 reduziert wird. Der Affinitätskoeffizient wird durch CO_2 so verändert, als ob der Überschuß der brennbaren Gase größer, der relative Gehalt an O kleiner würde. Der Einfluß des CO_2 ist dem des N nur ähnlich, nicht gleich. Man kann den Überschuß der brennbaren Gase ohne Änderung des Affinitätskoeffizienten nicht teilweise durch CO_2 ersetzen. Ein Vol. CO_2 übt einen größeren Einfluß aus als ein gleiches Vol. N oder H und CO. Das chemische Gleichgewicht wird herbeigeführt durch die beiden reziproken Umsetzungen zwischen CO_2 und H einerseits und zwischen CO und Wasserdampf andererseits, welche sich bei den hohen, durch die Verbrennung erzeugten Tempp. vollziehen können. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn das Verhältnis des Wasserdampfes zu CO_2 gleich ist dem Verhältnis von H zu CO, letzteres multipliziert mit dem Affinitätskoeffizienten, der wahrscheinlich allein von der Temp. abhängig ist. A. Horstmann (*Ber.* **12**, 64; *J. B.* **1879**, 26). Bei der Verbrennung unter stark vermindertem Drucke ist das Verhältnis des CO_2 und des Wasserdampfes in den Verbrennungsprodukten mit der Menge des vorhandenen CO nur sehr wenig veränderlich, solange CO die Hälfte oder mehr von dem Wassergehalt der Mischung beträgt. Bei geringerem Gehalte an CO verbrennt aber relativ mehr H unter kleinerem als unter größerem Drucke. Die Erhöhung der Anfangstemp. auf 100° oder 180° bewirkt, daß verhältnismäßig mehr CO verbrennt. K. Bötsch (*Ann.* **210**, 207; *J. B.* **1881**, 1110; *Ber.* **15**, (1882) 522). — Führt man zu nicht entzündlichen Gemengen von trockenem CO und O andere Gase zu, so findet durch den Funken in jedem Falle Explosion statt, wenn das zugemischte Gas H enthält (H_2O, H_2S, C_2H_4, H.COOH, NH_3, C_5H_{12}, HCl usw.); bei Ggw. wasserstofffreier Gase oder Dämpfe (SO_2, CS_2, CO_2, N, CN,CCl_4) tritt dagegen niemals Explosion ein. Der Wasserdampf (oder solche Stoffe, welche ihn erzeugen können) übt also eine spezielle O übertragende Wrkg. aus nach: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ und: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. H. B. Dixon (*J. Chem. Soc.* **49**, 94; *Ber.* **19**, *Ref.* 157; *J. B.* **1886**, 381). — Die Wechselwirkung zwischen CO, H und O ist dem Vorgange einer Grove'schen Batterie vergleichbar, d. h. der H wird nicht im gewöhnlichen Sinne des Wortes frei. Die Oxydation des CO durch O ist also abhängig von der gleichzeitig erfolgenden Oxydation des H des W. durch den freien Sauerstoff. H. E. Armstrong (*J. Chem. Soc.* **49**, 112; *Ber.* **19**, *Ref.* 159; *J. B.* **1886**, 385). Die Hauptschwierigkeit, die dieser Anschauung entgegensteht, ist die große Geschwindigkeit, mit welcher sich die Explosionswelle von CO und O fortpflanzt. Diese Geschwindigkeit ist nahezu gleich derjenigen der Vorwärtsbewegung der Mol., die Welle geht wie der Schall von Mol. zu Mol. vorwärts. Nach Armstrongs Anschauung könnte die chemische Rk. nur beim Zusammenprallen von mindestens 3 Mol. erfolgen, was kaum der Fall sein kann, da sie sich mit einer Geschwindigkeit von 1738 m in der Sek. fortpflanzt. H. B. Dixon (*J. Chem. Soc.* **69**, 774; *Ber.* **29**, *Ref.* 1082; *Chem. N.* **73**, 139; *C.-B.* **1896** I, 950).

Läßt man auf ein Gemenge von 1 Vol. H, 2 Vol. CO und 1 Vol. O bei 171° Platinschwamm einwirken, bis keine Verdichtung mehr stattfindet, so

werden auf 1 Vol. H 4 Vol. CO zu CO_2 oxydiert. W. HENRY. — Die Ggw. von CO in Gemengen von H und O schwächt die Wirksamkeit von Pt ab. Je stärker der Gehalt an CO ist, desto langsamer gelangt O zur Tätigkeit, da er zuerst vorwiegend CO zu CO_2 oxydiert. Das Mengenverhältnis der beiden Gase, welche oxydiert werden, ändert sich nicht stetig, sondern sprungweise, und zwar so, daß die in bestimmten Zeiträumen entstandenen Mengen von W. und CO_2 in einfachen mol. Verhältnissen zueinander stehen. Erfolgt die Einw. des Pt bei erhöhter Temp., so nimmt verhältnismäßig mehr H als CO an der Oxydation teil, doch ist diese Erhöhung der Affinität des H zu CO im Verhältnis zu derjenigen des CO auch eine sprungweise, denn das Gesetz der Oxydation nach mol. Verhältnissen erweist sich auch für höhere Temp. gültig. E. v. MEYER (*J. prakt. Chem.* [2] **13**, 121; **14**, 124; *J. B.* **1876**, 10 u. 12). S. a. D. TOMMASI (*Ber.* **11**, 811; *J. B.* **1878**, 9). — CO kann in Ggw. von H schon unterhalb 100° oxydiert werden. F. C. PHILLIPS (*Am. Chem. J.* **16**, 163; *C.-B.* **1894** I, 852). — CO wird durch Wasserstoffpalladium und O zu CO_2 oxydiert. Wahrscheinlich geht der Prozeß so vor sich, daß das Wasserstoffpalladium bei seiner Oxydation aus den Mol. des O freie At. abspaltet, die als aktiver O das CO oxydieren. E. BAUMANN (*Z. physiol. Chem.* **5**, 244; *J. B.* **1881**, 156). Zunächst bildet Wasserstoffpalladium mit O und H Wasserstoffperoxyd, das dann unter Vermittelung von wasserstofffreien Palladiummolekülen CO zu CO_2 oxydiert. M. TRAUBE (*Ber.* **15**, 2325; *J. B.* **1882**, 250). Auch wasserstofffreies Pd und Pt oxydieren CO bei Ggw. von W. und O zu CO_2. M. TRAUBE (*Ber.* **15**, 2854; *J. B.* **1882**, 250). Bei Abwesenheit von Wasserstoffpalladium gibt CO mit O und W. auch nach mehreren Tagen keine Spur von CO_2; ebensowenig oxydiert es sich bei Ggw. von O und Barytwasser. Läßt man in einem geschlossenen Glaskolben etwa 5 g gut ausgeglühtes, vollkommen wasserstofffreies Palladiumblech und 40 ccm 1.3%iges H_2O_2 auf CO 22 Stunden lang unter öfterem Schütteln einwirken, so bilden sich weit größere Mengen von CO_2 als durch Wasserstoffpalladium mit CO, O und W. Die Bildung des CO_2 ist also auf Katalyse zurückzuführen. Bei Ggw. von Zn und W. wird CO durch O nicht oxydiert. M. TRAUBE (*Ber.* **16**, (1883) 123; **18**, (1885) 1877; *J. B.* **1883**, 265; **1885**, 365). — Gegen die Erklärung, daß die Oxydation des CO durch H_2O_2 bei Ggw. von Pd erfolge, spricht schon der Umstand, daß beim Überleiten von feuchter Luft über Wasserstoffpalladium H_2O_2 nicht gebildet wird, beim Überleiten von feuchter Luft und CO über Wasserstoffpalladium CO_2 aber entsteht. Die B. von CO_2 durch Einw. von H_2O_2 und Pd ist regelmäßig zu beobachten, aber nur dann, wenn die Lsgg. nicht allzu verd. sind. Wenn H_2O_2 mit konz. H_2SO_4 zusammengebracht wird, wird CO viel kräftiger oxydiert, und zwar durch den entwickelten Sauerstoff. E. BAUMANN (*Ber.* **16**, 2149; *J. B.* **1883**, 274). — Die Oxydation des CO bei Ggw. von Pd und H beginnt bereits unter 100°. F. C. PHILLIPS (*Am. Chem. J.* **16**, 163; *Ber.* **27**, *Ref.* 463; *C.-B.* **1894** I, 852).

c) Wenn man CO in angemessenem Verhältnis mit Wasserdampf mischt und durch eine glühende Röhre leitet, so wird es zum größten Teil unter Entw. von H zu CO_2 umgewandelt. VERVER (*L'éclairage au gaz à l'eau à Narbonne et l'éclairage au gaz Leprince, Leyden* **1858**; *J. B.* **1858**, 663). — Über W. abgesperrtes CO wird durch eine elektrisch glühende Platinspirale unter Entw. eines gleichen Vol. von H in CO_2 umgewandelt. GROVE; H. BUFF u. A. W. HOFMANN. Wasserdampf und CO wirken in Ggw. eines glühenden Platindrahtes teilweise in der Weise aufeinander ein, daß CO_2 und H entstehen. J. COQUILLION (*Compt. rend.* **88**, 1204; *J. B.* **1879**, 230). Diese Umsetzung läßt sich auch bei niederer Temp. durch elektrische Entladungen oder Platinschwamm hervorrufen, im ersteren Falle infolge der Dissoziation des CO_2 nicht ganz vollständig, im zweiten Falle vollständig nach 25 bis 30 Stunden. Bei der Einw. von CO auf W.-Dampf unter dem Einflusse der elektrischen Entladung bei höchstens 100 mm Druck ergeben sich folgende Gemische:

	Dauer der Entladung:		
	5 Minuten	1 Stunde	3 Stunden
CO_2	14.3	49.5	48.3
CO	71.4	2.9	4.0
H	14.3	47.6	47.7

und in Berührung mit Platinschwamm bei 150° folgende:

	Dauer der Erhitzung		
	4 Stunden	22 Stunden	30 Stunden
CO_2	72.1	0.6	0.0
CO	11.4	48.8	48.8
H	16.5	50.6	51.2.

Daraus läßt sich schließen, daß 1. das System $CO_2 + H_4$ unterhalb der Dissoziationstemperatur des CO_2 beständig ist, daß 2. CO selbst bei niedriger Temp. ein stärkeres Reduktionsmittel ist als H, und daß 3. bei der Zers. der H.COOH durch Wärme oder elektrische Entladung auftretender H und CO_2 einer sekundären, zwischen CO und Wasserdampf sich abspielenden Rk. entstammt. L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, 308; *Ber.* **16**, 1358; *J. B.* **1883**, 332). — CO zers. auch bei hoher Temp. (Induktionsfunken) W. nicht. Das W. spielt daher bei der Verbrennung des CO dieselbe Rolle wie bei der langsamen Verbrennung der unedlen Schwermetalle bei gewöhnlicher Temp., indem es unter B. von H_2O_2 zerlegt wird. Tatsächlich gibt CO, wenn man es brennend mit W. in Berührung bringt, an dieses H_2O_2 ab. Die Rk. verläuft nach: 1. $CO + 2H_2O + O_2 = CO(OH)_2 + H_2O_2$; 2. $H_2O_2 + CO = CO(OH)_2$; 3. $2CO(OH)_2 = 2CO_2 + 2H_2O$. Aus der Gleichung 3. ist ersichtlich, daß eine minimale Menge W. hinreicht, um die Verbrennung unbegrenzter Mengen CO zu vermitteln. Während unter gewöhnlichen Umständen das im Verbrennungsprozesse entstandene H_2O_2 durch das glühende CO wieder zerstört wird, entgeht es der Zers. zum Teil, wenn die Flamme von k. W. berührt wird. M. Traube (*Ber.* **18**, 1891: *J. B.* **1885**, 368) Zur Spaltung des W. durch CO ist bei hohen Tempp. die Ggw. von O nicht notwendig, sodaß die Verbrennung des CO nicht nach: $CO + H_2O + O_2 = CO_2 + H_2O_2$ erfolgen muß. H. B. Dixon (*J. Chem. Soc.* **69**, 774; *Ber.* **29**, *Ref.* 1082; *C.-B.* **1896** II, 335). Da CO mit O um so schwieriger durch den elektrischen Funken entzündet werden kann, und um so langsamer verbrennt, je sorgfältiger die Gase von Wasserdampf befreit sind, scheint CO überhaupt nicht direkt durch den O oxydiert zu werden, sondern durch Vermittelung des Wasserdampfes. Das chemische Gleichgewicht kann unter dieser Voraussetzung bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen auch nur durch die Rk. zwischen dem ursprünglich entstehenden Wasserdampf und dem CO herbeigeführt werden, welche Rk. durch die reziproke Umsetzung zwischen CO_2 und H begrenzt wird. Als Bedingung des Gleichgewichtes findet man bestätigt, daß am Ende der Rk. das Prod. der Mengen von CO und Wasserdampf (in Mol.-Geww.) gleich sein müsse dem Prod. der Mengen von CO_2 und H, letzteres multipliziert mit dem Affinitätskoeffizienten, den man kleiner und in weiteren Grenzen konstant findet, als es nach früheren Beobachtungen (s. Bunsen, Horstmann, S. 605 u. 606) schien. Das Gleichgewicht ist ferner in gewissem Grade von dem Drucke abhängig; doch scheint für jede Gasmischung eine Grenze zu existieren, über welche hinaus die Steigerung des Druckes keinen Einfluß auf das Resultat mehr hat, und die um so höher liegt, je weniger O in der Mischung enthalten ist. Das Ergebnis der Verbrennung wird endlich durch Beimischung von N und anderen indifferenten Gasen in derselben Richtung wie durch Verminderung des Druckes abgeändert. Wenn H nicht ausreicht, um O vollständig in Wasserdampf überzuführen, bleibt ein Teil des O anfänglich unverbunden und wirkt wie ein indifferentes Gas, bis eine entsprechende Menge CO durch Vermittlung des Wasserdampfes oxydiert ist. Schließt man die Ggw. eines indifferenten Gases aus, und wählt Druck und Temp. hoch genug, so bleibt immer noch ein umfangreiches Gebiet, auf dem das ausgesprochene Gesetz mit sehr großer Genauigkeit den durch die unvollständige Verbrennung erzielten Gleichgewichtszustand beherrscht. Die Grenzen, in welchen dies zutrifft, werden etwa durch folgende Beobachtungen bezeichnet, die unter 1000 mm Druck bei 80° bis 100° ausgeführt sind:

Vor der Explosion:			Nach der Explosion:				Aff.-Koeff. $k = \frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2}$
O_2	CO	H_2	CO	CO_2	H_2	H_2O	
12.4	67.9	32.1	56.9	11.0	13.2	13.9	3.96
17.3	61.6	38.4	47.5	14.1	17.8	20.6	3.93
15.4	51.7	48.3	42.9	8.7	26.6	21.8	4.0
15.9	24.5	75.5	21.2	3.3	47.0	28.5	4.0
25.9	24.5	75.5	17.9	6.6	30.4	45.1	4.0
17.2	18.3	81.7	15.8	2.5	49.9	31.8	3.98

H. B. Dixon (*Phil. Trans.* **1884**, 617; *Ber.* **18**, (1885) *Ref.* 360). — Eine Wechselwirkung zwischen CO und W. ist bis zu ungefähr 560° nicht nachweisbar; bei ungefähr 600° waren 2%, bei ungefähr 900° 8% und bei ungefähr 954° 10.5% des CO in CO_2 verwandelt worden; alle die Umstände, welche der Umsetzung zwischen CO_2 und H entgegenstehen, begünstigen die Einw. von W. auf CO. Man hat nämlich: $CO + H_2O(Gas) = CO_2 + H_2$ . . . . . . + 68370 — 57650 = + 10720 Kal. Wenn also die Umsetzung selbst schon unter

Wärmeentbindung vor sich geht, kommt ihr bei sehr hoher Temp. noch zu statten die große Beständigkeit des Umsetzungsprod. CO_2 gegen Hitze und das leichtere Zerfallen des W. in H und O, welch' letzterer dann CO zu CO_2 verbrennen würde. A. NAUMANN u. C. PISTOR (*Ber.* **18**, 2894; *J. B.* **1885**, 455). — CO wird durch Wasserdampf bei 600° noch nicht angegriffen. J. LANG. Reines feuchtes CO wird beim Durchleiten durch eine Porzellanröhre schon zwischen 250° und 300°, wahrscheinlich schon bei etwas niedrigerer Temp. unter Entw. von H in CO_2 umgewandelt. C. ENGLER u. J. GRIMM (*Ber.* **30**, (1897) 2925; *C.-B.* **1898** I, 191). Während sich Gemische von CO und Wasserdampf oder von CO_2 und H unterhalb 600° beliebig lange aufbewahren lassen, ohne daß der wahre Gleichgewichtszustand zwischen den Gasen auftritt, findet oberhalb 600° zunächst die Rk.: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ mit endlicher Geschwindigkeit statt, wogegen die umgekehrte Rk. erst bei sehr hoher Temp. so schnell verläuft, daß ein wahres Gleichgewicht eintritt. C. HOITSEMA (*Z. physik. Chem.* **25**, 686; *C.-B.* **1898** I, 1158). — Werden zwei in ein Eudiometer eingeschmolzene Platindrähte durch einen elektrischen Strom erwärmt, so erfährt das Gemenge von CO und Wasserdampf erst eine Vergrößerung, wenn die Spiralen auf Rotglut erhitzt werden, und nimmt mit verstärkter Erhitzung zu. Nach einigen Stunden erreicht das Vol. einen Gleichgewichtszustand und wird durch Einführung von Alkalien auf das ursprüngliche zurückgeführt. Wird während des Vers. das entstehende CO_2 durch KOH weggenommen, so gelingt die Oxydation des CO zu CO_2 vollständig. Wird das Gemenge von CO und Wasserdampf der Einw. des Induktionsfunkens ausgesetzt, so findet eine Vergrößerung des Vol. statt, und eingeführtes KOH verursacht eine Kontraktion unter das ursprüngliche Volumen, und zwar infolge B. von H.COOH, die bei Anwendung kräftiger Funken nicht beobachtet werden konnte. Mit der Menge des Dampfes wächst das auf seine Kosten oxydierte Vol. CO. Die Entstehung von H_2O_2, das sich übrigens auch bildet, wenn man die Flamme von reinem Cyan mit W. in Berührung bringt, scheint der Wärme zugeschrieben werden zu müssen. Bei Anwendung eines bestimmten Vol. O kann das Verhältnis von H zu CO kontinuierlich vermindert werden, ohne Änderung des Affinitätskoeffizienten, bis der H nur noch das Doppelte des O beträgt; von diesem Punkte an wird der Affinitätskoeffizient kleiner. H. DIXON (*J. Chem. Soc.* **49**, 94; *Ber.* **19**, *Ref.* 158; *J. B.* **1886**, 382). — Ist Wasserdampf im Überschuß und genügend O zur Verbrennung vorhanden, so verläuft letztere in der Hauptsache nach:

$$\begin{array}{c|c|c} CO & OH_2 & O_2 \\ CO & OH_2 & O_2 \end{array} = \begin{array}{c|c|c} CO_2 & H_2O & \\ CO_2 & H_2O & \end{array} O_2$$

In dem Maße jedoch, in welchem der O verschwindet, kommt die Rk.: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ zur Geltung. Es dürfte vorübergehend eine zur B. von H_2O_2 neigende Anordnung der Atome eintreten, aber sofort eine Trennung in $2H_2O$ und O_2 erfolgen. G. MARTIN (*Chem. N.* **81**, 25; *C.-B.* **1900** I, 394). — Läßt man CO und Wasserdampf, letzteren im Überschusse, bei lebhafter Rotglut (1200° bis 1250°) aufeinander einwirken, so wird der H des H_2O unter B. eines nahezu gleich großen Vol. CO_2 in Freiheit gesetzt. Die Rk.: $3CO + 2H_2O = 2CO_2 + 2H_2 + CO$ kommt zum Stillstande, sobald das Vol. des gebildeten H etwa das Doppelte des Vol. des vorhandenen CO erreicht hat. Das nach Beendigung der Rk. vorhandene W. enthält keinen H.CHO, aber Spuren von H.COOH. Erreicht das Vol. des gebildeten H das Doppelte des vorhandenen CO, so tritt die umgekehrte Rk.: $CO_2 + 3H_2 = CO + H_2O + 2H_2$ ein, welche wiederum zum Stillstande kommt, sobald das Vol. des gebildeten CO die Hälfte des vorhandenen H erreicht hat. Der Gleichgewichtszustand dieser beiden Rkk. wird durch: $3CO + 3H_2O = CO + H_2O + 2H_2 + 2CO_2$ und: $3CO_2 + 3H_2 = CO + H_2O + 2H_2 + 2CO_2$ zum Ausdruck gebracht. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **142**, 1382; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 929; *C.-B.* **1906** II, 425, 1830). — Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{CO.H_2O}{CO_2.H_2}$ ist nach O. HAHN (*Z. physik. Chem.* **42**, 705; *C.-B.* **1903** I, 802) bei:

t°	786	886	986	1005	1086	1205	1405
T° (absol.)	1059	1159	1259	1278	1359	1478	1678
K (gef.)	0.81	1.19	1.54	1.68	1.95	2.10	2.49
K (ber.)	0.80	1.15	(1.54)	1.62	1.96	2.49	3.37

Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes ist bis zu 1400° für die Rk.: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ experimentell bestätigt. Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{CO.H_2O}{CO_2.H_2}$ läßt sich bis 1100° nach der Formel $\log K = -\frac{2232}{T} - 0.08463 \log T - 0.0002203\ T + 2.5084$ berechnen. Sie wächst bei höheren Tempp. langsamer als nach der Formel zu erwarten ist, vielleicht infolge von Dissoziation, und beträgt bei:

t°	686	786	886	986	1005	1086	1205	1405
K	0.534	0.840	1.197	1.571	1.62	1.956	2.126	2.49.

O. HAHN (*Z. physik. Chem.* **44**, 513; *C.-B.* **1903** II, 540). Vgl. a. LUGGIN (*J. Gasbel.* **41**, 712; *C.-B.* **1898** II, 1295). Die Konstante berechnet sich besser nach: $\log K = -\frac{2226}{T} - 0.0003909.T + 2.4506$. O. HAHN (*Z. physik. Chem.* **48**, 735; *C.-B.* **1904** II, 491).

Beim Durchleiten eines Gemenges von CO und H_2O durch einen mit ultraviolettem Lichte belichteten Quarzkolben findet geringe oder keine B. von H.COOH statt. Im geschlossenen Quarzkölbchen erleidet das Gemisch eine weniger als $1^0/_0$ betragende Kontraktion. HERM. THIELE.

CO wird durch H_2O_2 allein nicht, wohl aber in Ggw. von wasserstofffreiem Pd (s. S. 572) oxydiert. M. TRAUBE (*Ber.* **15**, 2326; *J. B.* **1882**, 250).

d) Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd. C. W. HASENBACH (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 1; *J. B.* **1871**, 239).

e) Weitere Bildungsweisen, s. CO, S. 565, 566, 568, 570, 571, 572, 573, 577 u. ff.

11. Aus $COCl_2$. — a) Das mit $^1/_2$ Vol. O und 1 Vol. H gemengte Gas verpufft durch den Induktionsfunken lebhaft zu HCl und Kohlendioxyd. J. DAVY (*Phil. Trans.* **1812**, 144; *Schw.* **3**, (1811) 429; **9**, (1813) 199; *Gilb.* **40**, (1812) 220; **43**, (1813) 296). — b) Die wss. Lsg. entwickelt mit stärkerer HNO_3, H_2SO_4 oder HCl Kohlendioxyd. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* **69**, (1838) 180; *J. prakt. Chem.* **18**, (1839) 101).

12. Aus COS. — Dieses reagiert mit der Lsg. von CuCl in HCl langsam nach: $COS + 2CuCl + H_2O = CO_2 + 2HCl + Cu_2S$. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 205; *C.-B.* **1898** II, 171).

13. Aus CS_2. — a) Beim Erhitzen mit W. im geschlossenen Rohre. CAGNIARD DE LA TOUR (*Ann. Chim. Phys.* **23**, (1823) 267); SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [3] **29**, 401; *Pharm. C.-B.* **1856**, 637; *J. B.* **1856**, 293); BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, 69; *J. B.* **1858**, 217). — b) Bei längerem Erhitzen mit A. und Harnstoff im geschlossenen Rohre. FLEURY (*Compt. rend.* **54**, 519; *Instit.* **30**, 83; *J. Pharm.* [3] **41**, 459; *Ann.* **123**, 144; *Z. Chem.* **1862**, 342; *J. prakt. Chem.* **86**, 506; *C.-B.* **1862**, 848; *Répert. Chim. appl.* **4**, 155; *J. B.* **1862**, 360). — c) Beim Überleiten eines Gemenges von CS_2 und SO_2 über glühendes Cu nach: $CS_2 + SO_2 + 3Cu_2 = CO_2 + 3Cu_2S$ oder über glühenden Bimsstein nach: $CS_2 + SO_2 = CO_2 + 3S$. Im ersteren Falle ist dem CO_2 als sekundäres Prod. etwas CO beigemengt. A. EIOLART.

14. Aus CCl_4. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit ZnO auf 200^0. SCHÜTZENBERGER (*Ber.* **2**, (1869) 218).

15. Aus Ameisensäure. (Vgl. a. S. 554.) — Durch pulverförmiges Rhodium. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. H. DEBRAY (*Compt. rend.* **78**, 1782; *J. B.* **1874**, 296).

16. Aus Oxalsäure. (Vgl. a. S. 555.) — Bei der Belichtung von wss. Lsgg. der Säure entsteht außer CO_2 nur H_2O, bzw., wenn O in ausreichender Menge vorhanden ist, CO_2 und H_2O_2. CO oder Zwischenprodukte bilden sich nicht; der gesamte C der Säure wird vielmehr zu CO_2 oxydiert. Bei Abwesenheit von O und Ggw. von H_2O_2 erfolgt die Oxydation auf Kosten von H_2O_2. Wenn O und H_2O_2 beide zugegen sind, wird die Oxydation vorzugsweise durch O vollzogen. Bei zunehmender Konz. der Säure nimmt die Menge des H_2O_2 zu, das Verhältnis zur zers. Säure nimmt aber ab. Im Dunkeln ist H_2O_2 in Lsg. von $H_2C_2O_4$ beständig, im Lichte ist es ziemlich beständig bei Ggw. von O, wird aber sehr schnell bei dessen Abwesenheit zersetzt. A. RICHARDSON (*Chem. N.* **69**, 226; *C.-B.* **1894** I, 1144; *J. Chem. Soc.* **65**, 450; *Ber.* **27**, *Ref.* 496; *C.-B.* **1894** II, 79).

17. Citraconsäureanhydrid entwickelt mit rauchender H_2SO_4 bei 150^0 bis 160^0 CO_2. Bei 220^0 bildet sich auch Kohlenoxyd. C. WILDE (*Ann.* **127**, 170; *J. prakt. Chem.* **90**, 383; *J. B.* **1863**, 385; *Bull. soc. chim.* [2] **1**, 142; *C.-B.* **1864**, 43).

18. Aus Karbonaten. — S. Darst. S. 611ff. — 19. B. von CO_2 in Entladungsröhren: R. VON HIRSCH (*Physikal. Z.* **9**, 603; *C.-B.* **1908** II, 1322).

Chemisches Gleichgewicht zwischen CO, H, N und CH_4, bzw. CO_2 und Wasserdampf bei der Explosion organischer Explosivstoffe: SARRAU u. VIEILLE (*Compt. rend.* **105**, 1222; *J. B.* **1887**, 47).

D. Darstellung. a) *Des gasförmigen.* α) *Im Laboratorium.* — 1. Man zers. Magnesit, Kreide, KRAUT, oder Marmor mit verd. Salpetersäure, J. G. BOGUSKI (*Ber.* **9**, 1646; *J. B.* **1876**, 12); J. G. BOGUSKI u. N. KAJANDER (*Ber.* **9**, 1809; *J. B.* **1876**, 12); J. LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1357; *C.-B.* **1907** I, 6); mit verd. H_2SO_4 oder Salzsäure, KRAUT; J. G. BOGUSKI u. N. KAJANDER; mit verd. Bromwasserstoffsäure, J. G. BOGUSKI; J. G. BOGUSKI u. N. KAJANDER; oder mit Essigsäure. N. BEKETOFF (*Z. Chem.* [2] **1**, 376; *J. B.* **1865**, 14). — Marmor wird von verd. $CH_3.COOH$ in zugeschmolzenen Glasröhren nur so lange angegriffen, bis der Druck 17 Atm. erreicht hat; eine Zunahme des Drucks findet dann selbst bei weiterer achtmonatiger Berührung nicht mehr statt. N. BEKETOFF. Die Menge des aus karrarischem Marmor durch HCl in einem bestimmten Augenblick entwickelten CO_2 ist direkt proportional der Konz., welche die Säure im gleichen Augenblick hat. Die Mengen des durch HNO_3, HCl und HBr in der Zeiteinheit entbundenen CO_2 sind umgekehrt proportional den Mol.-Geww. dieser Säuren. J. G. BOGUSKI; J. G. BOGUSKI u. N. KAJANDER. — Zur Bereitung von luftfreiem CO_2 kann man weder Magnesit noch Marmor verwenden. C. LANGER u. V. MEYER (*Ber.* **15**, 2769; *J. B.* **1882**, 50). Man erhält ganz luftfreies CO_2, wenn man den Marmor in einer Flasche mit W. bedeckt und dann mittels der Wasserstrahlluftpumpe evakuiert. A. BERNTHSEN (*Z. anal. Chem.* **21**, 63; *J. B.* **1882**, 1302). Auch gemahlene, ausgewaschene und an der Luft getrocknete Kreide entwickelt mit H_2SO_4 ein luftfreies Gas. [? GTBR.] S. HOOGEWERFF u. W. A. VAN DORP (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, 92; *J. B.* **1882**, 1303). — Aus natürlichen Karbonaten läßt sich CO_2 nicht völlig rein darstellen, weil die eingeschlossenen atmosphärischen Gase nicht vollkommen entfernt werden können. W. P. BRADLEY u. C. F. HALE (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1090; *C.-B.* **1908** II, 936). — Zur *Reinigung* und um den üblen Geruch, den namentlich das aus $CaCO_3$ entwickelte Gas besitzt, zu entfernen, genügt es, selbst wenn bituminöser Kalkstein verwendet wird, das CO_2 über erbsengroße Stücke von Holzkohle zu leiten. STENHOUSE (*Pharm. J. Trans.* **17**, 420; *Ann.* **106**, 125; *Dingl.* **148**, 461; *J. prakt. Chem.* **74**, 247; *C.-B.* **1858**, 544; *J. B.* **1858**, 70). J. FÖRSTER (*Pharm. Z. Rußl.* **18**, 225; *J. B.* **1879**, 1107). Man leitet CO_2 zur Beseitigung des H_2S durch eine Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$, dann durch eine schwache Jodlösung, durch zwei Gefäße mit wss. $KMnO_4$ zur Zerstörung der organischen Riechstoffe und zuletzt durch Wasser. HAGER (*Pharm. C.-H.*; *C.-B.* **1868**, 191). Durch $KMnO_4$ oder andere Oxydationsmittel wird nicht immer Geruchlosigkeit erzielt. GRÄGER (*Polyt. C.-B.* **1867**, 994). Um diese zu erhalten, wäscht man mit Olivenöl, dessen Oberfläche man durch Einlegen von Bimssteinstücken nach Möglichkeit vergrößert. E. PFEIFFER (*Arch. Pharm.* [2] **147**, 223; *J. B.* **1871**, 268). Es ist am einfachsten, die Kalksteine oder den Dolomit vor der Verwendung schwach zu glühen, um die bituminösen Bestandteile zu zerstören. REINSCH (*N. Jahrb. Pharm.* **19**, 87; *Pharm. Z. Rußl.* **2**, 486; *J. B.* **1863**, 145). — Man erhält direkt aus ausgekochtem Marmor *sehr reines* CO_2, wenn man zur Zers. reinste HNO_3 anwendet und das CO_2 durch gesättigte Lsgg. von $NaHCO_3$, durch H_2SO_4 und P_2O_5 leitet. J. LANGMUIR.

2. Man zers. $NaHCO_3$ mit H_2SO_4 oder Salzsäure, KRAUT, mit Weinsäure, W. B. DICK & Co. (*Engng.* Oktober **1869**, 240; *Dingl.* **194**, 418; *J. B.* **1869**, 1034) oder vorteilhafter mit $NaHSO_4$. H. BORNTRÄGER (*Z. anal. Chem.* **29**, 140; *Ber.* **23**, *Ref.* 412; *C.-B.* **1890** I, 973). S. a. H. GRIMSHAW (*Engl. P.* 984 (1890); *J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 253; *C.-B.* **1891** I, 1047); E. SANDOW (*D. R.-P.* 61732; *Ber.* **25**, (1892), *Ref.* 480). — Zur schnellen Darst. geringer Mengen von reinem CO_2 bedient man sich einer Mischung von $NaHSO_4$ und $NaHCO_3$. Man bringt das pulverisierte Gemenge gleicher Äqu. in ein Gasentwicklungskölbchen und fügt etwas W. hinzu, worauf sofort eine gleichmäßige und lang andauernde Entw. von reinem, nur etwas feuchtem Gase beginnt. Braucht man größere Mengen von trockenem CO_2, so füllt man die mittlere Kugel eines KIPP'schen Apparats mit Stücken von $NaHSO_4$, bringt in das unterste Gefäß $NaHCO_3$ und befeuchtet dann das $NaHSO_4$ mit W. Es tropft nun stetig eine konz. Lsg. von $NaHSO_4$ in $NaHCO_3$, während das entwickelte Gas beim Passieren der Stücke des $NaHSO_4$ ziemlich getrocknet wird. Zum Schlusse ist

eine Lsg. von Na_2SO_4 im Entwickler. Das Verf. ist besonders für synthetische Zwecke zu empfehlen, wenn CO_2 ohne Ggw. von viel freier Säure im Entstehungszustande verwendet werden soll, und für gerichtliche Untersuchungen. H. BORNTRÄGER. — Über die Reinigung von aus $NaHCO_3$ und chemisch reiner H_2SO_4 entwickeltem CO_2 s. besonders W. P. BRADLEY u. C. F. HALE. — Das durch H_2SO_4 aus $(NH_4)_2CO_3$ entwickelte CO_2 zeigt eine um so geringere Spannung, je verdünnter die Säure ist. NIEMANN (*Ann.* **1**, (1832) 35).

3. Man zers. Na_2CO_3 mit HCl. Nur so läßt sich luftfreies CO_2 darstellen. C. LANGER u. V. MEYER.

4. Durch gelindes Glühen von Magnesit, $NaHCO_3$, $MnCO_3$ oder anderen, CO_2 leicht abgebenden Verbb. KRAUT. Vgl. a. unter β). — 5. Durch Glühen einer Mischung von stark getrocknetem $K_2Cr_2O_7$ und Na_2CO_3 erhält man trockenes CO_2. Ein Überschuß an $K_2Cr_2O_7$ ist zu vermeiden. J. L. W. THUDICHUM u. J. A. WANKLYN (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 293; *C.-B.* **1869**, 679; *J. B.* **1869**, 841). — 6. $BaCO_3$ gibt beim Überleiten eines indifferenten Gases bei der Temp. eines mit Holzkohle gespeisten Glühofens CO_2 ab. Als ein Minimalwert der Spannung des CO_2 ist dabei 22 mm Hg zu betrachten. ISAMBERT (*Compt. rend.* **86**, 332; *J. B.* **1878**, 124).

7. Durch Einw. von Wasserdampf auf erhitzte Karbonate. (Vgl. a. S. 613.) — Sd. W. treibt aus $MgCO_3$ das CO_2 aus. G. BISCHOF (*N. Jahrb. Miner.* **1849**, 725; *J. B.* **1849**, 790). Aus den Karbonaten von Na, Ba, Ca, Mg, Pb und Ag wird durch Wasserdampf bei etwa 100° oder in der Luftleere bei gewöhnlicher Temp. CO_2 ausgetrieben. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 195; *J. prakt. Chem.* **53**, 291; *Ann.* **80**, 240; *Pharm. C.-B.* **1851**, 561; *J. B.* **1851**, 300). — Aus $CaCO_3$, $FeCO_3$ und $MgCO_3$ wird CO_2 durch SiO_2 unter Mitwirkung von sd. W. allmählich ausgeschieden. G. BISCHOF.

8. Zur Erzeugung eines sehr lange anhaltenden Stromes von CO_2 bedient man sich zweckmäßig der Gärung einer Rohrzuckerlösung. Der Zucker wird in 4 T. W. gelöst und mit der genügenden Menge Hefe (5 Vol. dicke Hefe per mille) versetzt. F. STOLBA (*Ber. Böhm. Ges.* 7. Nov. **1873**; *J. B.* **1873**, 241).

9. Gewinnung von CO_2 aus einer Syphonflasche für Vorlesungszwecke: F. KÜSPERT (*Z. physik.-chem. Unterr.* **19**, 166; *C.-B.* **1906** II, 88).

Apparate zur Entwicklung von CO_2. — Vgl. besonders: BRUGNATELLI (*Z. anal. Chem.* **6**, 389; *J. B.* **1867**, 884); O. ZWIETUSCH (*Ber.* **10**, (1877) 717; *D. R.-P.* 4931 (1878); *Ber.* **12**, (1879) 860); A. KAYSER (*Ber.* **10**, (1877) 718); STIRNEMANN & Co. u. A. GAUCHET (*D. R.-P.* 579 (1877); *Ber.* **11**, (1878) 425); C. WEIGELT (*Repert. anal. Chem.* **1**, 8; *Ber.* **14**, 282; *J. B.* **1881**, 1235); P. BROEDLER (*D. R.-P.* 17692 (1881); *Ber.* **15**, (1882) 1354); P. SEIDLER (*Z. anal. Chem.* **22**, 529; *J. B.* **1883**, 1659); A. MÜNCKE (*Dingl.* **251**, 497; *Repert. anal. Chem.* **1884**, 104; *J. B.* **1884**, 1691); R. SCHULZE (*Prakt. Schulmann* **33**, 76; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, 673; *J. B.* **1884**, 1691); M. SCHROEDER (*Dingl.* **254**, 30; *J. B.* **1884**, 1691); CH. LAUER (*Dingl.* **254**, 337; *J. B.* **1884**, 1691); A. GAWALOWSKI (*C.-B.* **1885**, 369; *J. B.* **1885**, 2088); POLLAK u. WILDE (*Chem. Ztg.* **12**, 695, 755; *C.-B.* **1888**, 845 u. 990; *J. B.* **1888**, 2615); W. HUCH (*D. R.-P.* 44151 (1887); *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 803); G. F. GRAF (*D. R.-P.* 45734 (1888); *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 153); H. WILDE (*Chem. Ztg.* **14**, 1063; *C.-B.* **1890** II, 729); RAIKOW (*Chem. Ztg.* **15**, 147; *C.-B.* **1891** I, 523); G. A. KÖNIG (*Z. anal. Chem.* **39**, 508; *Am. Chem. J.* **24**, 373; *C.-B.* **1900** II, 1049); J. JOAKIM (*Chem. Ztg.* **25**, 46; *C.-B.* **1901** I, 434); H. ARZBERGER (*Pharm. Post* **37**, 581; *C.-B.* **1904** II, 1358); M. ÜBEL (*Chem. Ztg.* **29**, 141; *C.-B.* **1905** I, 846); H. HAEFELIN (*Pharm. Ztg.* **50**, 351; *C.-B.* **1905** I, 1522); C. ECKART (*Z. anal. Chem.* **44**, 398; *C.-B.* **1905** II, 370); E. GEISEL (*Chem. Ztg.* **29**, 726; *C.-B.* **1905** II, 529); G. YOUNG u. B. CAUDWELL (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 184; *C.-B.* **1907** I, 1233); M. C. SCHUYTEN (*Z. Apparatenk.* **3**, 233, 257 u. 281; *C.-B.* **1908** II, 562); L. GUTMANN (*Z. angew. Chem.* **21**, 1798; *C.-B.* **1908** II, 922); V. GRIGNARD (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 890; *C.-B.* **1908** II, 1401).

β) *In der Technik.* — 1. Durch Glühen von Kalkstein oder anderen Karbonaten. — Man glüht Kalkstein in kleinen eisernen, den zur Leuchtgasbereitung angewandten ähnlichen Retorten und beseitigt die sich zuerst entwickelnden, mit atmosphärischer Luft und Wasserdampf reichlich gemischten Anteile. ODLING (*Pharm. J. Trans.* [2] **1**, 331; *Dingl.* **155**, 148; *C.-B.* **1860**, 220; *J. B.* **1859**, 734). Irgendein Calciumkarbonat wird in gut verschließbaren Retorten auf Weißglut erhitzt. F. WIRTH (*D. R.-P.* 3194 (1873); *Ber.* **8**, (1875) 276). — Man benutzt eine aus zwei konzentrischen Röhren bestehende eiserne Retorte. In den durch diese Röhren gebildeten ringförmigen Raum kommt $NaHCO_3$, in das Innere der

zentralen Röhre ein Glüheisen, dessen Hitze das CO_2 aus dem Salze austreibt. Der Druck ist so groß, daß das CO_2 (nach Kondensation des W.) sich in einem anderen Behälter verflüssigt. H. BEINS (*D. R.-P.* 1765 (1877); *Ber.* **11**, (1878) 1702). — Man verwendet zweckmäßig stehende Retorten. Sie befinden sich in je einem Schachte, der von einem spiralförmig gewundenen Heizkanal umgeben ist. Der Zwischenraum zwischen der Retorte und der Schachtwandung ist mit Asbest ausgefüllt. In die Retorte ist zentral ein Rohr eingehängt, damit die Mineralien nur in dünner Schicht die Retorte passieren können. Die Mineralien werden in dem Schüttelraum durch das entweichende h. CO_2 vorgewärmt. A. KNOOP (*D. R.-P.* 60460 (1891); *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 349). Die Mineralien werden in einen ringförmigen Raum zwischen dem Ofenschachte und einem mittleren Glührohre gefüllt. Die von der Feuerung herkommenden Heizgase gelangen zunächst durch ein mittleres Rohr von oben in das Glührohr und umziehen dann den Schacht in spiralförmigen Windungen. A. KNOOP (*D. R.-P.* 61020 (1891); *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 391). Zwischen Kern und Retortenwand werden Rohre eingeschoben, welche sich entweder an den Kern oder an die Innenseite der Retorte anlegen. A. KNOOP (*D. R.-P.* 64616 (1892); *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 921). Man ordnet die Retorten wagerecht an; die Materialien werden z. B. durch eine Förderschnecke bewegt. A. KNOOP (*D. R.-P.* 68556 (1892); *Ber.* **26**, *Ref.* 620; *C.-B.* **1893** II, 247). Der Kern des Ofens steht fest, während die Retorte sich dreht. A. KNOOP (*D. R.-P.* 71657 (1893); *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 94). Die Materialien werden in den höher liegenden Teil einer gegen den Horizont geneigten Retorte eingeführt. Diese hat einen gerippten oder gewellten Boden und ist auf Rollen gelagert, sodaß ihr durch einen Anschlag eine Schüttelbewegung erteilt werden kann. A. KNOP (*D. R.-P.* 79407 (1894); *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 438). Eine möglichst innige Berührung der gepulverten Karbonate mit den erhitzten Flächen erreicht man dadurch, daß man das Glühgut in die Mitte einer auf der horizontalen Ofenplatte rotierenden Spirale einbringt. Diese Spirale oder Schnecke führt das Karbonat auf einem langen Wege über die Ofenplatte von der Mitte nach dem Rande hin, bis es endlich vollständig ausgeglüht in einen an den äußeren Rand der Ofenplatte angeschlossenen Kanal abfällt. E. A. KNOOP (*D. R.-P.* 89592 (1895); *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 1176). Man erhitzt Kalkstein oder Kreide in geschlossenen evakuierten Retorten. D. RYLANDS (*Engl. P.* 9732 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 686; *C.-B.* **1892** II, 983). — Man schiebt in eine wagerecht liegende, rotierende, bis zur halben Höhe mit $CaCO_3$ angefüllte Retorte ein Bündel paralleler Metallstäbe, welche durch Scheiben (eine mit halber Kreisfläche) in ihrer gegenseitigen Lage festgehalten werden und mit der Retorte unverrückbar verbunden sind. Die Gitterstäbe durchwühlen bei der Rotation der Retorte das zu behandelnde Gut, heben es empor, lassen es zwischen sich hindurchfallen und sorgen für ausreichende Übertragung der von außen zugeführten Wärme. G. A. SCHÜTZ (*D. R.-P.* 79311 (1893); *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 438). Man glüht in einer im Inneren mit Längsrippen versehenen, von außen beheizten rotierenden Retorte. CO_2 entweicht durch eine hohle Achse. A. VAN BERKEL u. R. FLIESS (*D. R.-P.* 81678 (1893); *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 687). — Zur Gewinnung von CO_2 von hoher Konz. wird der gar gebrannte Kalk vor seinem Austritte aus dem Ofen durch Zuführung von Wasserdampf in pulverförmiges $Ca(OH)_2$ verwandelt, welches die stehende Retorte nach unten hin dauernd gegen Lufteintritt sichert. Dabei führt der im Überschusse zugeführte Dampf gleichzeitig das beim Brennen in Freiheit gesetzte CO_2 nach oben hin ab. Der Kalkstein wird der Retorte oben durch einen sogen. Drehschieber, welcher das gleichzeitige Eintreten von Luft verhindert, zugeführt, das CO_2 mit dem überschüssigen Wasserdampf durch eine seitlich von dem Schieber angeordnete Abzugsröhre abgeführt. CH. WESTPHAL (*D. R.-P.* 116674 (1899); *C.-B.* **1901** I, 235). — Kalkofengase werden in einem Absorptionsapparat wiederholt mit W. oder einer Salzlösung, welche CO_2 nicht chemisch bindet, in Berührung gebracht. Die Fl. passiert dann einen mit Sieben ausgesetzten Zylinder, in dem sie durch niederen Druck und höhere Temp. entgast wird. Man gewinnt so aus Koksofengasen mit 25% CO_2 ein Gas mit 93% bis 96% CO_2 und aus diesem bei Wiederholung des Verf. CO_2 fast chemisch rein. H. P. FASBENDER (*D. R.-P.* 36702 (1885); *Ber.* **19**, *Ref.* 859; *Dingl.* **262**, 176; *J. B.* **1886**, 2050). — Um CO_2 aus Kalk- und anderen Öfen wieder zu gewinnen, läßt man es von Na_2CO_3 absorbieren, wobei die indifferenten Gase entweichen. Dann wird evakuiert und auf 75° erhitzt. Das Na_2CO_3 befindet sich auf Filterleinwand, durch welche die Abgase streichen. W. WALKER (*Engl. P.* 9561 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 686; *C.-B.* **1892** II, 983). — Gewinnung von CO_2 aus Bachmutschem Dolomit: J. J. LATSCHE (*Pharm. Z. Rußl.* **34**, 578; *C.-B.* **1895** II, 1051). — Vgl. a. noch: J. J. THYSS (*Monit. scient.* **11**, 1101; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 496; *J. B.* **1869**, 1034); A. PAYNE (*Chem. N.* **35**, 208; *J. B.* **1877**, 1143); K. W. JURISCH (*Chem. Ztg.* **30**, 681 u. 719; *C.-B.* **1906** II, 1222). — *Reinigung* des aus Kalkstein entwickelten Gases, s. S. 611. — Vgl. a. das Verfahren von OZOUF, S. 614.

2. Durch Einw. von Wasserdampf auf dunkelrotglühenden Kalkstein. MESCHELYNK u. LIONNET (*Compt. rend.* **51**, 170; *Instit.* **28**, 270; *Dingl.* **157**,

361; *J. B.* **1860**, 691); DAUGLISH (*Pharm. J. Trans.* [2] **2**, 273; *J. B.* **1860**, 692); BLAIR (*Dingl.* **158**, 130; *J. B.* **1860**, 692). — Wenn bei der Gewinnung von CO_2 (und CaO) aus Kalkstein mittels eines kreisenden Wasserdampfkohlendioxydstromes der Wasserdampf durch Zuleiten von W. zum CO_2 in einem Regenerator erzeugt wird und dabei ein Gebläse das aus dem Kalkofen kommende h. CO_2 in den Regenerator drückt, findet sehr bald eine Überhitzung dieses Gebläses statt. Um dies zu vermeiden, erfolgt das Zuleiten von W. in den Gasstrom noch vor dessen Eintritt in das Gebläse. G. M. WESTMANN (*D. R.-P.* 130258 (1900); *C.-B.* **1902** I, 1136). Die Wärme übertragenden Gase (CO_2, ev. in Mischung mit Wasserdampf) werden in einem dichten, von den Feuergasen umspülten, aber dauernd davon abgeschlossenen beliebig gestalteten Rohrsysteme von außen erhitzt, um eine Verunreinigung der die Wärme transportierenden Gase durch die Feuergase zu vermeiden. E. LUHMANN u. G. A. SCHÜTZ (*D. R.-P.* 138386 (1901); *C.-B.* **1903** I, 427).

3. Man erhitzt eine wss. Lsg. von $NaHCO_3$ und leitet Dampf hindurch. Y. YOUNG (*D. R.-P.* 2557 (1871); *Ber.* **5**, (1872) 442). — Das $NaHCO_3$ des Ammoniaksodaprozesses wird mit einem Strom von Wasserdampf oder mit Abgasen von Kalköfen in eisernen Gefäßen behandelt, die aus dem Bikarbonat CO_2 und anhaftendes NH_3 mitreißen. Letzteres wird durch Waschen des Gasstromes mit Salzlösung absorbiert. A. CAMPBELL, W. BOYD u. A. J. KIRKPATRIK (*Engl. P.* 21071 (1890); *J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 1006; *C.-B.* **1892** I, 357).

4. Man zers. $NaHCO_3$ durch NH_3. — Die Zers. des $NaHCO_3$ wird kontinuierlich durch dieselbe Menge NH_3 in der Weise bewirkt, daß man die innige Mischung von NaHCO mit W. oder Endlaugen durch eine Destillationssäule von oben nach unten dem NH_3 entgegensinken läßt und unten in die Säule Dampf einleitet oder auf andere Weise eine Erwärmung von etwa 120° hervorruft, sodaß sich in der Säule übereinander drei verschieden h. Zonen bilden. In der oberen Zone wird $NaHCO_3$ durch NH_3 in Na_2CO_3 und $(NH_4)_2CO_3$ zers., welches in der Lsg. bleibt und in der mittleren Zone in CO_2 und NH_3 zerlegt wird. CO_2 strömt nach dem oberen Teile der Säule ab, während NH_3 in Lsg. bleibt und daraus erst in der untersten heißesten Zone abgetrieben wird, um aufwärts steigend denselben Kreislauf zu wiederholen. Hierbei wird in der obersten Zone die Temp. durch direkte Kühlung oder Einführung kälterer Lauge so geregelt, daß vollständige Absorption des NH_3 eintritt, ohne eine Wiederabsorption des freien CO_2 zu bewirken. Das oben aus der Kolonne entweichende CO_2 wird in einem Kondensator von mitgerissenem NH_3 befreit. L. A. STAUB (*D. R.-P.* 45107 (1887); *C.-B.* **1889** I, 360). — 5. Man zers. Na_2CO_3 durch $NaHSO_3$. Zur Darst. von reinem, mit fremden Gasen nicht verd. CO_2 wird das ev. gelöste Na_2CO_3 mit einer Lsg. von $NaHSO_3$ zers., welche durch Sättigen der bei dieser Zers. neben dem reinen, nicht verd. CO_2 entstehenden neutralen Sulfitlösung mit gasförmigem SO_2 aus Schwefel- bzw. Kiesöfen erhalten wird. H. HOWARD (*D. R.-P.* 132623 (1900); 135552 (1900); *C.-B.* **1902** II, 410, 1163). — 6. Man zers. ein äqu. Gemisch von $NaHCO_3$ und $NaHSO_4$. (Näheres s. S. 611.) H. GRIMSHAW; E. SANDOW. — 7. CO_2 von hoher Spannung wird bereitet, indem man 2 T. Ammonium- oder Kaliumalaun und 1 T. Alkalikarbonat oder -bikarbonat in einen geschlossenen und von h. W. umgebenen Behälter einbringt und durch eine Pumpe 3 T. h. W. einpreßt. H. u. J. F. BEINS (*Engl. P.* 4175 (1885); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 885). — 8. Man zers. $NaHCO_3$ durch Weinsäure. W. B. DICK & Co.

9. Darst. von CO_2 durch Einw. von Fe_2O_3 auf Karbonate: LÖWIG (*D. R.-P.* 21593 (1882); *Ber.* **16**, 813; *J. B.* **1883**, 1688; *D. R.-P.* 41990 (1887); *Ber.* **21**, *Ref.* 267; *J. B.* **1888**, 2680).

10. Man leitet Luft über glühende Kohlen. — Man leitet das dabei entstehende Gasgemisch durch Na_2CO_3-Lsg. und gewinnt aus dem so entstehenden $NaHCO_3$ reines CO_2 durch Aufkochen. OZOUF (*Dingl.* **177**, 220; *J. B.* **1865**, 861: *Rapp. du jury intern. de l'expos. universelle de 1867, Paris* **1868**, VII, 144). S. a. GALL (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 227; *C.-B.* **1889** I, 484). — Das beim Verbrennen von Steinkohlen entweichende Gas wird unter Druck in eine Lsg. von 1 T. Na_2CO_3 in 3 T. W. geleitet. Die mit dem Gase gesättigte Fl. wird in Retorten zur Austreibung des CO_2 erhitzt. W. GOSSAGE (*Engl. P.* 1442 (1872); *Ber.* **6**, (1873) 1204). Man läßt das in Verbrennungsgasen enthaltene CO_2 durch Alkalilauge absorbieren. Die $NaHCO_3$-Lsg. erhitzt man bei gewöhnlichem Drucke durch h. CO_2 und Wasserdämpfe, die aus dem Druckkessel zugeführt werden, wobei die größte Menge des CO_2 entweicht. Die zurückbleibende Lauge wird in einem Druckkessel weiter erhitzt. Die Na_2CO_3-Lsg. gelangt in einen Kühler und dann in einen Kaskadenturm, um

sich mit CO_2 und gewaschenen und gekühlten Verbrennungsgasen zu sättigen. Die Roststäbe der Feuerung sind k. und werden von der Bikarbonatlauge durchströmt und gekühlt. E. LUHMANN (*D. R.-P.* 62268 (1891); *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 605). Das Gasgemisch wird bei erhöhtem Drucke mit W. in innige Berührung gebracht, wobei sich neben CO_2 teilweise auch die verunreinigenden Gase in W. lösen. Hierauf bläst man durch die noch unter Druck stehende Lsg. reines CO_2 (oder erzeugt es in der Lsg.) zur Entfernung der fremden Gase. Die Lsg. läßt dann beim Nachlassen des Druckes oder beim Absaugen reines CO_2 entweichen. E. LUHMANN (*D. R.-P.* 90327 (1895); 90802 (1895); *C.-B.* **1897** I, 1111, 1137). Man absorbiert die Feuerungsgase durch eine Lsg. von Na_2CO_3 in einem Turme, welcher mit horizontalen, untereinander angeordneten Siebplatten ausgerüstet ist, auf denen die Lauge durch die entgegenströmenden Gase in bestimmter Höhe gehalten wird. In einem zweiten Turme wird ähnlich die Abgabe des CO_2 durch Erhitzen der Bikarbonatlauge bewirkt. J. H. K. BEHNKE u. CHEM. FABRIK vorm. HELL u. STAHMER (*D. R.-P.* 76130 (1892); *Ber.* **27**, *Ref.* 918; *C.-B.* **1894** II, 541). S. a. F. WINDHAUSEN (*D. R.-P.* 73787 (1892); 77137 (1894); *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 429; **28**, (1895) *Ref.* 42). Der zur Aufnahme der mit CO_2 gesättigten Lauge bestimmte Kessel setzt sich aus drei Räumen zusammen, von denen der oberste mit senkrechten Siederohren, der mittlere mit gewelltem Boden und der unterste mit horizontalen Siederohren ausgestattet ist. Die Lauge fällt aus dem obersten Raume, in dem sie durch h. CO_2 vorgewärmt wird, in den untersten Raum, wo sie durch die Abhitze der Feuergase weiter erwärmt wird, und tritt dann zum größten Teil entgast auf den gewellten Boden des mittleren Raumes, wo sie durch die Heizgase einer Feuerung erhitzt wird. R. HESS (*D. R.-P.* 77377 (1894); *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 88). — Wenn man an Stelle der Karbonatlauge trockenes Karbonat verwendet, erfolgt die Austreibung des CO_2 leichter. Da aber zur B. des primären Karbonats bei der Absorption eine große Menge W. nötig ist, so wird dessen ber. Menge durch Spritzrohre dem auf Horden verteilten Karbonat zugeführt. Ist die B. des primären Karbonats erfolgt, so leitet man den Gasstrom einem zweiten gleich eingerichteten Absorptionsapparate zu; aus dem ersten treibt man reines CO_2 durch Erhitzen aus. W. RAYDT (*D. R.-P.* 91169 (1895); *C.-B.* **1897** II, 400). Man bringt zur Beimischung des Wasserdampfes über oder unter den Absorptionshürden Schichten aus porösen, mit W. zu tränkenden Stoffen (wie Asbest, Kieselguhr, Koks u. dgl.) an. W. RAYDT (*D. R.-P.* 98927 (1896); *C.-B.* **1898** II, 1228). Die Heizung der das Karbonat aufnehmenden Gefäße wird durch das vorher zu erhitzende CO_2 enthaltende Gasgemisch bewirkt. W. RAYDT (*D. R.-P.* 101390 (1897); *C.-B.* **1899** I, 1118). Man mischt CO_2 und Alkalilauge in einer Strahlpumpe und fügt von dieser Fl. einen Teil direkt, den anderen erst nach dem Entgasen, der absorbierenden Fl. wieder zu. M. TREITEL u. O. ALINS (*D. R.-P.* 91502 (1895); *C.-B.* **1897** II, 400). Man führt die Absorptionsfl. mit den in sie eintretenden Gasen in Schaum über und zerteilt diesen mehrfach dadurch, daß man ihn durch kleine Öffnungen führt. Die zu Schaum geschlagene M. wandert von dem einen Absorber oder Schaumbildner durch den Druck des nachströmenden Gases in den nächsten Apparat, der als Schaumbrecher und dann erneut als Schaumbildner dient, und so fort. Es findet also eine Trennung der gebildeten Schaummasse von der neu eintretenden Fl. und dem Gase statt. Schließlich sammelt sich die schaumige Fl. in großen Bassins, in welchen sich allmählich das Sinken des Schaumes unter absol. Absorption des verwertbaren vollzieht. CHEM.-TECHN. FABRIK DR. ALB. R. W. BRAND & Co. (*D. R.-P.* 157255 (1902); *C.-B.* **1905** I, 130). Nach diesem Verf. wird die Austreibung des CO_2 aus der Bikarbonatlauge unterhalb der Zersetzungstemp. bis zu 63 %, bei 100° zu etwa 81 % ermöglicht. Die zur Abkochung eingeführte Bikarbonatlauge wird unter ständiger Aufrechterhaltung der Zersetzungstemp. (diese ist wesentlich) des Bikarbonats in Schaum verwandelt. Letzterer wird außerhalb des Kochers dadurch zum Zerfall gebracht, daß er abgekühlt wird. CHEM.-TECHN. FABRIK DR. ALB. R. W. BRAND & Co. (*D. R.-P.* 162279 (1903); *C.-B.* **1905** II, 862). Die Temp. der Alkalikarbonatlösung wird konstant auf gleicher Höhe, nämlich der Dissoziationstemp. des Alkalikarbonats, gehalten. Die Absorption des CO_2 wird bei dieser hohen Temp. dadurch ermöglicht, daß man die Verbrennungsgase in die unter Druck befindliche Salzlösung hineinpreßt, während die Wiederabspaltung des CO_2 durch eine Druckverminderung erfolgt. E. A. BEHRENS u. J. BEHRENS (*D. R.-P.* 162655 (1904); *C.-B.* **1905** II, 1139).

11. Aus Kohlenoxyd. — Von zwei Retorten, einer stehenden und einer liegenden, wird die erstere mit Kohle, die letztere mit einem O leicht abgebenden Metalloxyd, z. B. mit CuO, beschickt. Die Retorten werden mit CO_2 gefüllt und beheizt. Hierbei wird das CO_2 in der stehenden Retorte zu CO reduziert; das Gas verdoppelt infolgedessen sein Vol. und tritt nach der liegenden Retorte über, woselbst das CO zu CO_2 oxydiert wird. Sorgt man dafür, daß nur etwa die Hälfte des entstandenen CO_2 entweichen kann, während die andere Hälfte nach der mit Kohle beladenen Retorte zurückkehren muß, so findet so lange B. von CO_2 statt, wie die stehende Retorte noch Kohle und die liegende Retorte noch Oxyd

enthält. H. Lane u. J. Pullmann (*D. R.-P.* 77150 (1893); *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 42). Das unreine CO_2 wird in besonderen Regenerativöfen auf eine sehr hohe Temp. gebracht und dann erst den Reduzier- bzw. Oxydieröfen zugeführt. Bei Anwendung von staubförmigem, fl. oder gasförmigem Brennstoffe kann die Reduktion des h. CO_2 gleich im Regenerativofen erfolgen. H. S. Elworthy (*D. R.-P.* 104497 (1898); *C.-B.* **1899** II, 1074). Von dem aus einem Generator austretenden Gas wird der eine Teil im h. Zustande durch eine Luftpumpe zunächst zur Verbrennungskammer, dann zum Kocher zum Zwecke der Auskochung der Bikarbonatlauge und schließlich zu dem mit Karbonatlauge gespeisten Absorber gezogen, der andere Teil dagegen von einem Explosionsmotor, dessen Abgase sich mit dem ersten Teile der Generatorgase in oder vor der Verbrennungskammer vereinigen, angesogen, um gleichzeitig die für den Betrieb notwendige mechanische Kraft zu schaffen. Es wird also durch eine Zuführung von weniger O, als zur direkten Darst. von CO_2 nötig ist, zunächst ein Zwischenprodukt erzeugt, dessen chemische Eigenschaften eine Energieaufspeicherung bedingen. A. Wultze (*D. R.-P.* 166152 (1903); *C.-B.* **1906** I, 417). Die Luft wird ganz oder teilweise in die Rohrleitung hinter dem Explosionsmotor eingeführt und auf diesem Umwege zur Verbrennungskammer geleitet. Hierdurch werden die Abgase hinter dem Explosionsmotor derart verd., daß etwa unverbrannt entweichenden Gasgemischen die Explosibilität genommen ist. A. Wultze (*D. R.-P.* 166153 (1903); *C.-B.* **1906** I, 418). Man treibt durch Generatorgas einen Gasmotor, leitet die CO_2 enthaltenden Auspuffgase unter Druck durch eine auf der Dissoziationstemp. gehaltene Alkalikarbonatlauge und scheidet CO_2 durch Druckentlastung aus der Lsg. wieder ab. E. A. Behrens u. J. Behrens (*D. R.-P.* 173130 (1904); *C.-B.* **1906** II, 926).

12. Aus Wassergas. — Man leitet das Wassergas durch eine Schicht eines erhitzten metallischen oxydierend wirkenden Stoffes, wobei B. von CO_2 und W. eintritt. Das Oxydationsmittel kann durch jeweiliges Überleiten von Luft wieder regeneriert werden. Ch. Arnais (*Dingl.* **264**, 67; *J. B.* **1887**, 2666). Wassergas wird durch poröse Röhren aus Gips oder unglasiertem Steingut geleitet, welche von weiteren Röhren umgeben sind. Dabei geht die Hauptmenge des H durch Diffusion in die äußeren Röhren und wird über W. komprimiert, wobei das beigemengte CO_2 durch Absorption von H getrennt wird. Man reinigt das CO_2 durch Überleiten über glühendes CuO, wobei H in H_2O und CO in CO_2 verwandelt wird. Man kann die Trennung des H von CO_2 auch ausschließlich durch Absorption des CO_2 in W. unter starkem Drucke bewerkstelligen und an Stelle von W. auch Glyzerin oder fl. Kohlenwasserstoffe henutzen, die mehr Gas absorbieren und es langsamer abgeben. J. Pullmann u. H. S. Elworthy (*Engl. P.* 22340 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 43; *C.-B.* **1893** I, 807).

13. Aus Leuchtgas. — Man leitet Leuchtgas durch eine Lsg. von (vorzugsweise basischen) Bleisalzen. Um die zur B. von PbS Veranlassung gebenden Schwefelverbindungen (wie CS_2, COS u. a.) zu entfernen, wird das Leuchtgas vorher mit einer Lsg. von Anilin und zwecks Entfernung der die B. von PbS fördernden Ammoniumsalze mit einer erhitzten Lsg. von $NaNO_2$ oder KNO_2 gewaschen. R. Pippig u. O. Trachmann (*D. R.-P.* 119693 (1900); *C.-B.* **1901** I, 979).

14. Darst. von CO_2 durch tangentiales Einblasen von Luft in einen zylinderförmigen Ofenraum, in welchen Petroleum ungefähr zentral eingeführt wird: Soc. an. métallurgique, Procédés de Laval (*D. R.-P.* 192888 (1904); *C.-B.* **1908** I, 312).

15. In Bierbrauereien. — Man sammelt das Gas mittels eines kleinen Kupferschirms, der an einer leichten Kette so aufgehängt ist, daß er bei Obergärung mit dem Steigen und Fallen der Hefe auf- und abgelassen werden kann, und führt es durch ein Saugrohr in einen dreizylindrigen Kompressor, in dem ein jeder Zylinder den Druck um die gleiche Stärke bis zu der zur Verflüssigung des CO_2 nötigen Höhe erhöht. Zwischen den ersten und zweiten Kompressionszylinder sind die Reiniger eingeschaltet. Zuerst geht das CO_2 durch eine Reihe mit W. beschickter gußeiserner Gefäße, in denen Unreinigkeiten und Hefeteilchen zurückbleiben. Dann folgt eine bleierne Schwefelsäurebatterie zur Entfernung der Äther- und Riechstoffe. Hierauf passiert das Gas Lsgg. von $KMnO_4$ und Na_2CO_3, wodurch es geruchlos und säurefrei wird, und endlich wird es nach dem Trocknen in die beiden Endzylinder des Kompressors übergeführt und dort verflüssigt. So gereinigt zeigt es einen Gehalt von 99.88% CO_2 und 0.12% Luft. G. Kerr-Thomas (*J. federadet Inst. of Brewing* **1896**, 6; *Z. ges. Brauw.* **19**, 258; *C.-B.* **1896** II, 140). Man sammelt das CO_2 in einem unter dem Gärkeller angeordneten Raum und pumpt es in einen K_2CO_3 enthaltenden Absorptionsapparat, in dem die Luft entweicht. R. Thalwitzer (*D. R.-P.* 94848 (1896); *C.-B.* **1898** I, 483). Man saugt das Gas durch ein Wasserstrahlgebläse ab und absorbiert. Das nicht absorbierte CO_2 wird mit Hilfe einer Wasserbrause gelöst, welche auch ganz den Wasserstrahlapparat ersetzen kann. J. L. Seyboth (*D. R.-P.* 116122 (1899); *C.-B.* **1901** I, 147). Vor-

richtungen zur Nutzbarmachung des in den Schaulaternen von Bierfiltern sich ansammelnden CO_2: C. Dörries (*D. R.-P.* 97008 (1897); *C.-B.* **1898** II, 590). — Einrichtung zum Sammeln des bei der Bierbereitung entweichenden CO_2: L. Haas (*D. R.-P.* 52498 (1889); *C.-B.* **1890** II, 568).

16. Zur Herstellung einer festen M., welche unter Einw. von W. direkt ein Gemenge von CO_2 und C_2H_2 in einem bestimmten Verhältnisse entwickelt, wird pulverisierte Kreide mit pulverisiertem CaC_2 gemengt und diese Mischung mit $NaHSO_4$ zusammengeschmolzen. A. Bouvier (*D. R.-P.* 95191 (1896); *C.-B.* **1898** I, 696). — Zur Herstellung eines Gemisches von CO_2 und C_2H_2 wird W., welches in einem besonderen Behälter mit CO_2 gesättigt ist, unter Druck in die Entwicklungskammer eines C_2H_2-Apparats eingeführt und hier durch einen über dem Zuführungsrohre angeordneten Prellschirm zerstäubt, sodaß es in möglichst feiner Verteilung auf das CaC_2 einwirkt. Deutsche Karbid- und Acetylenges. (*D. R.-P.* 104177 (1897); 105224 (1897); *C.-B.* **1899** II, 1005; **1900** I, 157).

Übersicht über die Fabrikation aus Koksfeuergasen und aus den Gichtgasen der Kalk- und Magnesitbrennöfen: E. Schmatolla (*Z. angew. Chem.* **1900**, 1284; *C.-B.* **1901** I, 280). — Kritik der Methoden für die Erzeugung von CO_2 in den Mineralwasserfabriken: P. Lohmann (*Pharm. Ztg.* **35**, 78 u. 249; *C.-B.* **1890** I, 983). — Kohlensäurewäscher: E. Chur (*D. R.-P.* 166973 (1905); *C.-B.* **1906** I, 719).

b) *Darstellung des flüssigen CO_2.* α) *Im Laboratorium.* — 1. Man mischt sehr vorsichtig $(NH_4)_2CO_3$ mit konz. H_2SO_4, welche in den beiden Schenkeln einer knieförmig umgebogenen und zugeschmolzenen sehr starken Glasröhre getrennt enthalten sind, bis sich das gasförmige CO_2 durch den entstehenden Druck verdichtet. H. Davy; Faraday. Man muß die H_2SO_4 sehr langsam auf das $(NH_4)_2CO_3$ einwirken lassen, sonst platzt die Röhre infolge der zu starken Wärmeentwicklung. Niemann (*Br. Arch.* **36**, (1830) 175). In mit Guttaperchastopfen verschlossenen Glasröhren läßt sich CO_2 leicht und gefahrlos verdichten. Gore (*Proc. Roy. Soc.* **11**, 85; *Chem. N.* **3**, 290; *Dingl.* **161**, 75; *Répert. Chim. appl.* **3**, 213; *J. Pharm.* [3] **40**, 237; *Phil. Mag.* [4] **22**, 485; *J. B.* **1861**, 109). — 2. Läßt man fl. NH_3 über H_2SO_4 in der Luftleere schnell verdunsten, so kühlt es sich auf -81^0 ab, wird fest und vermag nun CO_2 unter gewöhnlichem Drucke zu verdichten. A. Loir u. Ch. Drion (*Phil. Mag.* [4] **20**, 202; *Bull. soc. chim.* **2**, 184; *J. B.* **1860**, 42). — 3. Bei der Ausdehnung von stark zusammengepreßtem CO_2 sieht man infolge der Verflüssigung plötzlich einen intensiven Nebel entstehen. L. Cailletet (*Compt. rend.* **85**, 1213 u. 1217; *J. B.* **1877**, 68).

β) *In der Technik.* — Man verdichtet das getrocknete Gas am zweckmäßigsten mittels einer Kompressionspumpe in einer starken schmiedeeisernen Flasche. Natterer; Brunel; Faraday. S. a. W. N. Hill (*Liquid carbonic acid* **1875**; *J. B.* **1875**, 183); Cailletet (*Compt. rend.* **94**, 623; *J. B.* **1882**, 56); Debray (*Compt. rend.* **94**, 626; *J. B.* **1882**, 56); A. Zimmermann (*Monit. scient.* [3] **14**, 428; *J. B.* **1884**, 1728); Gall (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 227; *C.-B.* **1889** I, 484). — In einer Kompressionspumpe werden reine und gekühlte Verbrennungsgase von reiner Kohle zugleich mit einem Teil reinen W. angesaugt und, entsprechend hoch komprimiert, mit dem angesaugten W. in einen Röhrenkondensator verdrängt. Kühlt man in ihm durch Oberflächenkühlung mittels Kühlwassers, so absorbiert das W. einen Teil des CO_2. Dieses CO_2 enthaltende W. und das bei entsprechend hohem Drucke kondensierte reine CO_2 strömen zusammen mit den nicht absorbierten Gasen in einen Kondensator, von welchem aus die nicht kondensierten Gase durch ein mit Rückschlagventil versehenes Rohr oben abgeführt werden, während die kondensierte Fl. $(CO_2 + H_2O)$ in einen zylinderförmigen Verdampfer abfließt. Hier wird durch äußere Erhitzung unter gleichbleibendem Drucke das CO_2 zum Verdampfen gebracht und nach einem mit Kühlmantel versehenen Kondensationsgefäß geleitet, in dem es sich unter eigenem Drucke wieder verflüssigt, und aus dem es abgezogen wird. F. Windhausen (*D. R.-P.* 45102 (1887); *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 900). Thilorier (*Ann.* **30**, (1839) 122) wandte früher auch bei der Darst. im Großen das Prinzip von (1) unter α) an. Wegen großer Gefährlichkeit ist die Methode aufgegeben worden.

Apparat zur Verwertung und Regenerierung von fl. CO_2: H. HERBERTS (*D. R.-P.* 32641 (1884); 33626; 35127 (1885); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 373). Kondensation des CO_2 aus Auspuffgasen: P. WINAND (*D. R.-P.* 190535 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1876). Vorrichtung zur Füllung von Glasröhren mit fl. CO_2: A. THIEL (*Z. Apparatenk.* **3**, 240; *C.-B.* **1908** II, 470). — Behälter zum Aufbewahren: A. KNOOP (*D. R.-P.* 45737 (1888); *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 153); O. M. C. HEYL (*D. R.-P.* 197928 (1907); *C.-B.* **1908** II, 653). Niederschraubventil mit Gewinde im Handrade: A. MÜLLER (*D. R.-P.* 89940 (1895); *C.-B.* **1897** I, 1112). Regulierventil: W. BURSTYN (*Österr. Chem. Ztg.* **5**, 2; *C.-B.* **1902** I, 613). Abmessung bestimmter Mengen: P. PACOTTET (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **24**, 1660; *C.-B.* **1907** II, 1886). Umfüllstutzen: F. W. MELLINGHOFF (*D. R.-P.* 97236 (1897); *C.-B.* **1898** II, 739). — Verteilung von Gas und Fl. in den Transportflaschen: A. LANGE (*Z. angew. Chem.* **16**, 511; *C.-B.* **1903** II, 224). — Druck in Transportflaschen: A. LANGE (*Z. angew. Chem.* **16**, 514; *C.-B.* **1903** II, 225).

Verunreinigungen des fl. CO_2. — Vgl. besonders: H. LANGE (*Wchschr. Brau.* **15**, 71; *C.-B.* **1898** I, 691; *Chem. Ind.* **23**, (1900) 530; *C.-B.* **1901** I, 246); J. C. A. SIMON THOMAS (*Z. angew. Chem.* **1900**, 386; *C.-B.* **1900** I, 1173); R. WOY (*Z. öffentl. Chem.* **10**, 295; *C.-B.* **1904** II, 1072); O. WENTZKI (*Z. öffentl. Chem.* **10**, 385; *C.-B.* **1904** II, 1763); WERDER (*Chem. Ztg.* **30**, 1021; *C.-B.* **1906** II, 1663); H. THIELE u. H. DECKERT (*Z. angew. Chem.* **20**, 737; *C.-B.* **1907** I, 1756).

Angabe von Bezugsquellen: B. SCHWALBE (*Z. physik.-chem. Unterr.* **9**, 1; *C.-B.* **1896** I, 355).

c) *Des festen.* — 1. Man läßt fl. CO_2 aus dem Verdichtungsapparate mittels einer Röhre in eine aus 2 Hälften bestehende durchlöcherte Blechbüchse treten. In der Büchse findet sich schneefestes CO_2 vor. THILORIER. — Läßt man eine Unze fl. CO_2 durch Öffnen des Gefäßes in Gasform entweichen, so bleibt 1 Drachme festes CO_2 vom Aussehen der Magnesia alba zurück. MITCHELL (*Ann.* **37**, (1841) 354). — 2. Man legt die zylindrische Flasche mit nach unten gekehrtem Ventil auf ein Holzgestell und befestigt an die seitliche kurze Ausströmungsröhre, welche mit einer 5 mm weiten Bohrung versehen ist, eine Auffangvorrichtung, als welche am zweckmäßigsten ein aus glattem wollenen Tuche hergestellter konischer Beutel von ungefähr 40 cm Länge dient, dessen weites Ende (17 cm) sich mit Hilfe einer eingenähten Schnur wie ein Tabaksbeutel durch Zusammenziehen schließen läßt, und welcher an der spitzen Öffnung eine festgebundene kurze Holzröhre besitzt, die über das Ausströmungsstück der Flasche geschoben wird. Schraubt man das Ventil auf, so entweicht unter starkem Zischen vergasendes CO_2 durch die Poren des Tuches, während das feste CO_2 sich auf der Innenseite ansetzt. H. LANDOLT (*Ber.* **17**, 309; *J. B.* **1884**, 370). — 3. Man benutzt zum Auffangen des Kohlensäureschnees am besten einen Apparat aus Hartgummi (Ebonit). E. DUCRETET (*Compt. rend.* **99**, 235; *J. B.* **1884**, 370). Man führt das fl. CO_2 durch ein im Deckel eines Ebonitzylinders angebrachtes dünnes geneigtes Rohr bis dicht über den Boden des Zylinders, wobei das nicht verdichtete CO_2 durch einen Tubus ausströmt, welcher, im Boden befestigt, bis über die halbe Höhe in den Zylinder hineinragt. Mit diesem Apparat werden aus 200 g Fl. 65 g festes CO_2 erhalten. Zweckmäßig ist es, das fl. CO_2 vor dem Eintritt in den Apparat durch eine mit einer Kältemischung umgebene Schlange fließen zu lassen. CAILLETET (*J. Phys.* **4**, 122; *Ber.* **18**, *Ref.* 259; *J. B.* 1885, 456). — 4. Um längere Zeit haltbar bleibendes festes CO_2 zu erzeugen, empfiehlt es sich, das aus der Bombe entweichende Gas in eine Röhre einzuleiten, die durch mehrfaches Umwickeln einer Stange von ungefähr 30 mm oder mehr Durchmesser mit grobem Flanell hergestellt, nach Entfernung der Stange am einen Ende zugeschnürt und am anderen Ende auf das Ansatzrohr der Bombe aufgewickelt ist. CHAS. R. DARLING (*Chem. N.* **85**, 301; *C.-B.* **1902** II, 243). — 5. Mit Hilfe von fl. NH_3 erstarrt CO_2 bei einem Drucke von drei bis vier Atmosphären. A. LOIR u. CH. DRION (*Bull. soc. chim.* **2**, 184; *Phil. Mag.* [4] **20**, 202; *J. B.* **1860**, 41; *Compt. rend.* **52**, 748; *J. prakt. Chem.* **84**, 380; *Ann.* **120**, 211; *Z. Chem.* **1861**, 313; *Dingl.* **161**, 38; *Chem. N.* **4**, 18; *Phil. Mag.* [4] **21**, 495; *Répert. Chim. appl.* **3**, 212; *J. B.* **1861**, 108).

Apparat zur Darst. von festem CO_2 für Vorlesungszwecke: O. HERGT (*Z. physik.-chem. Unterr.* 8, 214; *C.-B.* **1895** II, 11); NIC. TECLU (*J. prakt. Chem.* [2] **67**, 423; *C.-B.* **1903** I, 1387). Verf. zum Lagern und Versenden von CO_2 in fester Form: GEBR. HEYL & Co. u. A. WULTZE (*D. R.-P.* 157403 (1903); *C.-B.* **1905** I, 194).

E. Physikalische Eigenschaften. a) *Des gasförmigen.* α) *Allgemeines.* — Unter gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses, nach LAVOISIER schwach stechend riechendes Gas. Nicht brennbar; unterhält die Verbrennung der meisten Stoffe nicht. — Ein gewisser Gehalt von CO_2 kann die Leuchtkraft des Leuchtgases verstärken. E. MULDER (*Scheik. Onderz.* **2**, III, 315; *J. B.* **1859**, 744). Wirkt stark ungünstig auf die Leuchtkraft des Leuchtgases; 60% CO_2 vernichten die Leuchtkraft des C_2H_4 vollständig. P. F. FRANKLAND (*J. Soc. Chem. Ind.* **3**, 271; *J. Chem. Soc.* **45**, 30, 189 u. 227; *J. B.* **1884**, 1810). CO_2 bringt Flammen leichter zum Erlöschen als N. Mit Docht brennende Flammen von A. und Ölen oder von Kerzen erlöschen, wenn der Gehalt der Atmosphäre an O bei Ggw. von CO_2 auf 17.5%, bei Abwesenheit von CO_2 auf 16.2% herabgeht. Bei gasförmigen Stoffen beträgt der das Erlöschen eben hervorrufende Zusatz zu 100 T. Luft:

für	H	CO	CH_4	C_2H_4	Leuchtgas
T. CO_2	58	24	10	26	33

F. CLOWES (*Chem. N.* **70**, 27; *Ber.* **27**, *Ref.* 726; *C.-B.* **1894** II, 355); CLOWES u. E. FEILMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1155; *C.-B.* **1895** I, 418). Je 1% CO_2 vermindert die Leuchtkraft des Leuchtgases im Schnittbrenner um eine Kerze. A. BUNTE (*J. Gasbel.* **46**, 709 u. 733; *C.-B.* **1903** II, 1481). — Vgl. a. noch G. FRÈRE (*J. usines à gaz* **12**, 8; *C.-B.* **1888**, 879; *J. B.* **1888**, 2836).

β) *Spezifisches Gewicht.* —

D.	Bemerkungen	Beobachter
1.3825 bis 1.3819	O = 1	R. F. MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 38; *Ann.* **68**, 202; *J. B.* **1847/48**, 40).
1.5282	Luft = 1	
1.52910		REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, 701; *J. B.* **1863**, 84).
1.52037		WREDE (*Berz. J. B.* **21**, (1842) 74).
1.5245		BERZELIUS u. DULONG.
1.52		F. EXNER (*Pogg.* **155**, 321 u. 443; *J. B.* **1875**, 30).
1.529		E. WIEDEMANN (*Pogg.* **157**, 1; *J. B.* **1876**, 66).
1.529	15°	L. BLECKRODE (*Proc. Roy. Soc.* **37**, 339; *J. B.* **1884**, 284).
1.52897		J. M. CRAFTS (*Compt. rend.* **106**, 1662; *Ber.* **21**, *Ref.* 504; *J. B.* **1888**, 152).
1.52856		COOKE (*Am. Chem. J.* **11**, 509; *C.-B.* **1890** I, 511).
1.5287		A. LEDUC (*Compt. rend.* **125**, 571; *C.-B.* **1897** II, 1044).
1.52909		LORD RAYLEIGH (*Proc. Roy. Soc.* **62**, 204; *C.-B.* **1898** I, 431).
1.53		R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* **68**, 126; *C.-B.* **1901** I, 1259).
1.529		R. K. MC CLUNG (*Phil. Mag.* [6] **8**, 357; *C.-B.* **1904** II, 932).
1.50 bis 1.52		N. S. DRENTELN (*Z. physik.-chem. Unterr.* **17**, (1904) 350; *C.-B.* **1905** I, 27).
1.485	1000° (Bezogen auf N)	F. EMICH (*Monatsh.* **26**, 505; *C.-B.* **1905** II, 315).
1.497	1500° (Bezogen auf N)	
1.527	2000° (Bezogen auf N)	
1.55	Mit H_2SO_4 getrocknet 1875° (Bezogen auf N)	
1.557	Mit H_2SO_4 getrocknet 19° (Bezogen auf N)	
1.3833	O = 1	PH. A. GUYE (*Arch. phys. nat.* [4] **24**, 34; *C.-B.* **1907** II, 1205).

S. a. AVOGADRO (*Arch. phys. nat.* **20**, 126; *J. B.* **1852**, 95; *Instit.* **21**, (1853) 29). Für H = 1 D.: 22, FR. MOHR (*Ber.* **4**, 151; *J. B.* **1871**, 153), 21.971 (ber. 21.78). COOKE. Daß der gef. Wert höher liegt als der ber., liegt daran, daß CO_2 unter Atmosphärendruck stärker zusammengepreßt, also dem Verflüssigungspunkte näher ist als H, somit größere Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetze zeigen muß als dieser. Auch ist CO_2 bei gewöhnlicher Temp. dem kritischen Punkte weit näher als Wasserstoff. COOKE. — Kritische Dichte: Ber. 1.5 bis 1.6 (ber. nach $\frac{\text{Mol.-Gew.}}{28.87}$: 1.5). PH. A. GUYE (*Compt. rend.* **112**, 1257; *C.-B.* **1891** II, 411).

Spez. Gewicht von Mischungen von CO_2 und SO_2 nach A. BLÜMCKE (*Wied. Ann.* **34**, 10; *J. B.* **1888**, 152):

%CO_2	Vol. CO_2 bei 0° und 760 mm auf 1 Vol. fl. SO_2	D.	α	%C_2O	Vol. CO_2 bei 0° und 760 mm auf 1 Vol. fl. SO_2	D.	α
0	0	1.439		0	0	1.360	
10	81	1.404	0.00171	10	77	1.324	0.00183
20	186	1.363	0.00173	20	173	1.281	0.00189
30	314	1.314	0.00178	30	297	1.232	0.00194
40	488	1.262	0.00185				
50	732	1.212	0.00188				

Litergewicht: 1.977404 (0°, 760 mm), REGNAULT (*Pogg.* **74**, (1848) 202; *J. B.* **1847/48**, 390); 1.97772, J. M. CRAFTS (*Compt. rend.* **106**, 1662; *Ber.* **21**, *Ref.* 504; *J. B.* **1888**, 152); 1.47677 (0°, 760 mm), 0.39966 (1067.4°, 760 mm), A. JAQUEROD u. F. L. PERROT (*Compt. rend.* **140**, 1542; *C.-B.* **1905** II, 197); 1.9768 (0°, 760 mm), PH. A. GUYE u. A. PRINTZA (*Compt. rend.* **141**, 51; *C.-B.* **1905** II, 439); 1.9763, A. LEDUC; 1.9769, LORD RAYLEIGH; 1.9768. PH. A. GUYE (*Compt. rend.* **144**, 976; *C.-B.* **1907** II, 122; *Arch. phys. nat.* [4] **24**, 34; *C.-B.* **1907** II, 1205).

γ) *Molekulargewicht; Molekülverhältnisse.* — Mol.-Gew.: 44.000, D. BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, 1415; *C.-B.* **1898** II, 248); 44.268 (0°, Atmosphärendruck, O = 32), 44.014 (sehr geringer Druck), LORD RAYLEIGH; 43.992 (bei 1067°), A. JAQUEROD u. F. L. PERROT (*Compt. rend.* **140**, 1542; *C.-B.* **1905** II, 197; *Arch. phys. nat.* [4] **20**, (1905) 206; *C.-B.* **1906** I, 181); 43.8 (bei 1350°). L. LÖWENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **54**, 707; *C.-B.* **1906** I, 1135). S. a. W. NERNST (*Nachr. Götting.* **1903**, 75; *C.-B.* **1903** II, 231).

Gaskonstante R = 22.415 (ber. aus den linear extrapolierten A_0'-Werten), 22.411 (ber. aus den parabolisch extrapolierten A_0'-Werten). PH. A. GUYE (*Compt. rend.* **144**, 1360; *C.-B.* **1907** II, 1298).

Molekülverhältnisse: Molekülmasse: 22; mittlere Geschwindigkeit bei 0° in einer Sek.: 396 m; mittlerer Weg in $^1/_{10000000}$ mm: 379; Anzahl der Stöße, Millionen in einer Sek.: 9720; Durchmesser in $^1/_{10000000}$ mm: 9.3; Masse: 1012. J. CLERK MAXWELL (*Phil. Mag.* [4] **26**, 453; *Pharm. J. Trans.* [3] **4**, 404, 492 u. 511; *J. B.* **1873**, 6). — Durchmesser des Mol.: 16×10^{-9} cm. R. RÜHLMANN (*Handb. mech. Wärmetheorie, Braunschweig* **1878** II, Lfg. 1; *Wied. Ann. Beibl.* **3**, 57; *J. B.* **1879**, 11). — Größe des Mol.: $\sigma \times 10^{-8} = 3.36$. J. H. JEANS (*Phil. Mag.* [5] **8**, (1904) 692; *C.-B.* **1905** I, 134). S. a. E. DORN (*Wied. Ann.* **13**, 378; *J. B.* **1881**, 9). — Querschnittssumme des Moleküls: A. V. OBERMAYER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **96**, 546; *J. B.* **1888**, 274). — Molekulargeschwindigkeit in m für die Sek. nach P. BLASERNA (*Compt. rend.* **69**, 134; *Phil. Mag.* [4] **38**, 326; *J. B.* **1869**, 76):

Druck in m	0	0.76	1	5	10	15	20
bei 3.3°	393.3	392.1	391.8	385.0	374.5	362.9	350.4
bei 100°	459.7	459.2	459.0	456.4	452.8	449.4	446.2

δ) *Ausdehnung, Zusammendrückbarkeit und Volumen.* — Ausdehnungskoeffizient: 1 Atm. bei 0°, Vol. konstant bis 100°: 0.00369087. MAGNUS (*Pogg.* **55**, (1842) 21). 1 Atm. bei 0°, Vol. konstant bis 100°: 0.0036896. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, (1842) 52). 2.53 m, konstant von gewöhnlicher Temp. bis 100°: 0.0038455; 1 Atm., konstant von 0° bis 100°: 0.0037099. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 75. Bei bedeutender Verdünnung: 0.00364166. RANKINE (*Pogg.* **119**, (1862) 392). Wenig über 1 Atm. bei 0°, Vol. konstant von 0° bis 100°: 0.0037060. PH. JOLLY (*Pogg. Jubelbd.* **1874**, 82; *J. B.* **1874**, 29). Bei 40 Atm., zwischen 6° und 63.6°: 0.00945, zwischen 63.6° und 100°:

0.00719. ANDREWS (*Proc. Roy. Soc.* **23**, 514; *Chem. N.* **32**, 43 u. 53; *Compt. rend.* **81**, 277; *J. B.* **1875**, 28). Bei konstantem Vol. zwischen 1° und 1067°: 0.0036756 (Anfangsdruck: 240 mm bei 0°), 0.0036713 (Anfangsdruck: 170 mm bei 0°). A. JACQUEROD u. F. L. PERROT (*Compt. rend.* **140**, 1542; *C.-B.* **1905** II, 197; *Arch. phys. nat.* [4] **20**, (1905) 506; *C.-B.* **1906** I, 181). — Nach REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 67):

					D.°
bei 0°	758.47 mm,	bei 100°	1034.54 mm	0.0036856	1.0000
„ „	901.09 „ ,	„ „	1230.37 „	0.0036943	1.1879
„ „	1742.73 „ ,	„ „	2387.72 „	0.0037523	2.2976
„ „	3589.07 „ ,	„ „	4759.03 „	0.0038598	4.7318

Nach REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, (1862) 575) bei x m:

x	4.17	4.29	6.97	7.93	8.35	8.56	11.87
α	0.0039956	0.0040061	0.0042269	0.0042519	0.0044064	0.0044081	0.0048577

Nach E. H. AMAGAT (*Arch. phys. nat.* [2] **40**, 430; **41**, 365; *Compt. rend.* **73**, 183; *J. B.* **1871**, 55) (α für Luft = 0.00367):

t°	0	50	100	150	200	250
α	0.003724	0.003704	0.003695	0.003690	0.003687	0.003682

Nach P. CHAPPUIS (*Arch. phys. nat.* [3] **20**, 5, 153 u. 248; *J. B.* **1888**, 304):

t°	−20° bis 0°	0° bis +20°	0° bis +40°	0° bis +100°
α	0.000373807	0.000373275	0.000373029	0.000372477

Der Ausdehnungskoeffizient bleibt von 1 bis 5 Atm. konstant, bzw. die Veränderung überschreitet nicht $^1/_{30}$ des mittleren Wertes. A. CAZIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, 251; *J. B.* **1870**, 56). Er nimmt mit dem Drucke in sehr bemerkenswerter Weise zu und wird bei konstantem Drucke mit steigender Temp. erniedrigt. Bei konstantem Vol. wächst der Wert ebenfalls mit dem Druck und ändert sich mit der Temp. ANDREWS. Der Ausdehnungskoeffizient ist auch bei sehr hohen Tempp. unveränderlich. V. MEYER (*Ber.* **13**, 2022; *J. B.* **1880**, 32). Vgl. a. J. MOUTIER (*Compt. rend.* **68**, 95; **69**, 1137; *J. B.* **1869**, 78).

Abkühlung des CO_2 bei der Ausdehnung: ED. NATANSON (*Wied. Ann.* **31**, 502; *Ber.* **20**, *Ref.* 447; *J. B.* **1887**, 102).

CO_2 folgt wie SO_2 dem MARIOTTE'schen Gesetz bei vermehrtem Drucke nicht, WREDE; ist stärker zusammendrückbar als der Funktion $\frac{v_0 p_0}{v_1 p_1} - 1 = 0$ entspricht. REGNAULT (*Relation des expér. entreprises pour déterminer les principales lois phys. et les données num. qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, Paris* **1847**; *J. B.* **1847/48**, 136). — REGNAULT glaubt, daß $\frac{v_0 \cdot p_0}{v_1 \cdot p_1} - 1$ einer ziemlich verwickelten Funktion des Druckes und der Temp. gleich zu setzen sei, deren Form auf experimentellem Wege allein wohl schwerlich aufgefunden werden werde. Er berechnet Interpolationsformeln, aus denen sich für das Verdichtungsverhältnis folgende Druckkräfte ergeben (m = D. des Gases bei dem Drucke von 1 m Hg als Einheit):

m	1	2	3	4	5	6	7
Druckkraft	1.00000	1.98292	2.94873	3.89736	4.82880	5.74296	6.63985
m	8	9	10	11	12	13	14
Druckkraft	7.51936	8.38152	9.22620	10.05345	10.86324	11.65541	12.43018
m	15	16	17	18	19	20	
Druckkraft	13.18695	13.92608	14.64771	15.35148	16.03733	16.70540	

Für die Zusammendrückbarkeit gilt die Formel: $\frac{r}{m} - 1 = 0.015762 (\log \mu)^3 - 0.0074716 (\mu - 0.25)^{9/8}$, worin r den Druck in m Hg, $\mu = 1.0053$ m bedeutet. AVOGADRO (*Arch. phys. nat.* **20**, 126; *J. B.* **1852**, 95; *Instit.* **21**, (1853) 29). Die Zusammendrückbarkeit beträgt 0.00901 bei 3°. MASCART (*Compt. rend.* **78**, 617; *Pogg.* **153**, 149; *J. B.* **1874**, 148). Zwischen 1 und 2 Atm.: 0.006916. D. BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, 1415; *C.-B.* **1898** II, 248). Bei $^1/_2$ Atm. und 15°: B = 1.00279. LORD RAYLEIGH (*Proc. Roy. Soc.* **74**, 446; *C.-B.* **1905** I, 914). Zwischen 2 und 1 Atm. 0.00688, zwischen 1 und $^1/_2$ Atm. 0.00676, zwischen $^1/_2$ und $^1/_4$ Atm. 0.00666. D. BERTHELOT (*Compt. rend.* **145**, 317; *C.-B.* **1907** II, 1299). Vgl. a. W. H. KLEESON (*Arch. néerland.* [2] **12**, 1; *C.-B.* **1907** II, 530). CO_2 zieht sich bei 13.22° unter 47.8 Atm. auf $^1/_{77.09}$ seines Vol. unter einer Atm. zusammen. TH. ANDREWS (*Pogg. Ergänzungsband* **5**, 64; *Phil. Mag.* [4] **39**, 150; *Chem. N.* **21**, 101 u. 111; *J. Chem. Soc.* [2]

8, 74; *J. B.* **1870**, 26). Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetze nach REGNAULT (*Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, (1862) 229; *J. B.* **1863**, 89):

P mm Hg	P_1 mm Hg	$\frac{P_1}{P}$	Abweichung $\frac{P \times V}{P_1 \times V_1}$
774.03	1550.63	2.003	1.00722

Nach E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **68**, 1170; *Arch. phys. nat.* [2] **35**, 169; *J. B.* **1869**, 69) [vgl. a. P. BLASERNA (*Compt. rend.* **69**, 132; *J. B.* **1869**, 70)]:

t	$\frac{p}{p_1}$	T	$\frac{P}{P_1}$	Unterschied
13°	0.50981	98°	0.50771	0.00210

Nach E. H. AMAGAT (*Arch. phys. nat.* [2] **40**, 320; **41**, 365; *Compt. rend.* **73**, 183; *J. B.* **1871**, 55):

t°	8	50	100	150	200	250
$\frac{p \times v}{p_1 \times v_1}$	1.0065	1.0036	1.0023	1.0014	1.0008	1.0006

Änderung der Zusammendrückbarkeit mit der Temp. nach E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **90**, 995; *J. B.* **1880**, 63):

t°	Werte für $\frac{p \times v}{p_1 \times v_1}$: Zwischen 39.40 und 92.10 Atm.	Zwischen 157.80 u. 328.90 Atm.	Zwischen 328.90 u. 418.40 Atm.
34.9	3.126	0.549	0.804
39.8	2.336	0.562	0.815
49.9	1.637	0.602	0.821
70.1	1.312	0.701	0.840
100.1	1.198	0.929	0.870

Änderung der Zusammendrückbarkeit unter schwachem Druck und bei erhöhter Temp. nach E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **93**, 306; *Ber.* **14**, 2220; *J. B.* **1881**, 68):

Anfangsdruck	Werte für $\frac{p \times v}{p_1 \times v_1}$ $(v = 2v_1)$			
	bei 50°	bei 100°	bei 200°	bei 300°
0.725	1.0037	1.0021	1.0009	1.0003
1.440	1.0075	1.0048	1.0025	1.0015
2.850	1.0145	1.0087	1.0040	1.0020

$p \times v$ (für 0° und 1 Atm. = 1 gesetzt) nach E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **111**, (1890) 871; *Ann. Chim. Phys.* [6] **29**, (1893) 68 u. 505) bei LANDOLT-BÖRNSTEIN (*Physik.-chem. Tabellen*, 3. Aufl., Berlin **1905**, 66):

Atm.	0°	10°	20°	30°	40°	60°	80°	100°	137°	198°	258°
50	0.105	0.114	0.680	0.775	0.850	0.984	1.096	1.206	1.380		
100	0.202	0.213	0.229	0.255	0.309	0.661	0.873	1.030	1.259	1.582	1.847
150	0.295	0.309	0.326	0.346	0.377	0.485	0.681	0.878	1.159	1.530	1.814
200	0.385	0.401	0.419	0.440	0.468	0.543	0.660	0.815	1.096	1.496	1.804
300	0.559	0.578	0.599	0.623	0.649	0.710	0.790	0.890	1.108	1.493	1.820
400	0.728	0.748	0.771	0.795	0.823	0.884	0.956	1.039	1.218	1.563	1.883
500	0.891	0.913	0.938	0.963	0.990	1.054	1.124	1.201	1.362	1.678	
700	1.206	1.232	1.259	1.289	1.319	1.383	1.454	1.529	1.676	1.956	
1000	1.656	1.685	1.716	1.748	1.780	1.848	1.921	1.999			

Ergänzungen für die Umgebung des kritischen Punktes nach E. H. AMAGAT:

Atm.	30°	32°	35°
70	0.470	0.540	0.602
71	0.230		
72	0.223	0.491	
73		0.460	
74	0.219	0.405	0.531
75	0.219	0.268	0.510

Temperaturdifferenz auf 1 Atm. Druckänderung bei der mittleren Temp. von 22°: $\frac{d\vartheta}{dp} = 1.187^0 + 0.0015 \times p$. F. E. KESTER (*Physikal. Z.* **6**, 44; *C.-B.* **1905** I, 596). — Die Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetze ist bei CO_2 größer als bei Luft, dagegen scheint sich CO_2 in bezug auf die Veränderung bei steigender Verd. anders als die Luft zu verhalten. J. A SILJESTRÖM (*Pogg.* **151**, 451 u. 573; *J. B.* **1874**, 29). Vgl. a. D. MENDELEJEFF (*Ber.* **7**, 1339 u. 1455; *J. B.* **1874**, 29); E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **95**, 281; *J. B.* **1882**, 55; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, 456, 464 u. 480; *J. B.* **1883**, 73). — Berechnung der Zusammendrückbarkeit bei 3.25° und 100° aus REGNAULTS Zahlen: P. BLASERNA (*Pogg.* **126**, 594; *Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, 123; *J. B.* **1865**, 41; *Compt. rend.* **69**, 132; *J. B.* **1869**, 70). S. a. G. RECKNAGEL (*Pogg. Ergänzungsband* **5**, 563; *J. B.* **1871**, 43). — Abweichungen vom BOYLE'schen Gesetze bei Gemengen von CO_2 und Wasserstoff: J. E. VERSCHAFFELT (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 97; *C.-B.* **1900** I, 273; *Arch. néerland.* [2] **11**, 403; *C.-B.* **1907** I, 447). — Zusammendrückbarkeit von Gemischen von CO_2 und Sauerstoff: W. H. KEESOM (*Arch. néerland.* [2] **12**, 1; *C.-B.* **1907** II, 530); von CO_2 und Stickstoff: TH. ANDREWS (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13**, 411; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, 175; *J. B.* **1888**, 164); von CO_2 und SO_2: R. PICTET (*Compt. rend.* **100**, 329; *Arch. phys. nat.* [2] **13**, 212 u. 397; *J. B.* **1885**, 147); von CO_2 und Chlormethyl: J. P. KUENEN (*Z. physik. Chem.* **11**, 38; *Ber.* **26**, *Ref.* 134; *C.-B.* **1893** I, 506). — Formel für das Verhalten in bezug auf Vol., Temp. und Druck: R. CLAUSIUS (*Wied. Ann.* **9**, 337; *Phil. Mag.* [5] **9**, 393; *J. B.* **1880**, 56; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 358; *J. B.* **1883**, 78). — Beziehung zwischen Druck, Vol. und Temp. nach FR. ROTH (*Wied. Ann.* **11**, 1 *J. B.* **1880**, 58):

Für konstante Drucke

p	Volume ($\times 10^{-5}$) bei:			
	18.5°	49.5°	99.8°	183.8°
10	9250			
12.5	7320	7600		
15	6140	6350	6585	6775
20	4420	4600	4775	4880
25	3260	3555	3760	3880
30	2645	2880	3065	3220
35	2190	2410	2590	2740
40	1780	2065	2245	2380
45	1500	1785	1990	2100
50	1595	1560	1765	1900
55		1360	1509	1720
60		1200	1425	1565
65		1055	1280	1415
70		935	1170	1290
75		830	1075	1195
80		745		1115
85		650		1045
90		600		995
100				910

Für konstante Volume

v	Drucke bei:			
	18.5°	49.5°	99.8°	183.8°
11000	8.8			
10000	9.5			
9000	10.3	10.7		
8000	11.5	12.0		
7000	13.0	13.5	14.0	14.5
6000	15.05	15.65	16.30	16.75
5000	17.75	18.45	19.0	19.50
4000	21.85	22.55	23.55	24.35
3500	24.10	25.35	26.65	27.65
3000	27.40	29.00	30.55	32.00
2500	31.50	33.85	36.05	38.05
2000	37.05	40.90	44.50	47.00
1500	44.75	51.25	57.75	62.00
1000		67.20		89.00

Als Anfangsvolum wird dasjenige betrachtet, welches das Gas bei 760 mm und der Temp. des Vers. beansprucht. FR. ROTH. Volumänderung mit Temp. und Druck: E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **113**, 446; *Ber.* **24**, (1891) *Ref.* 883).

Molekularvolumen: 26.7 (für fl. SO_2: 43.9), L. MEYER (*Ann. Suppl.* **5**, 129; *J. B.* **1867**, 38); 4.49 (für H: 1), A. NAUMANN (*Ann. Suppl.* **5**, 252; *J. B.* **1867**, 38); 0.99326. D. BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, 1415; *C.-B.* **1898** II, 248).

Kritisches Volumen: 0.00443. W. H. KEESOM (*Arch. néerland.* [2] **12**, 1; *C.-B.* **1907** II, 530).

ε) *Diffusion, Zähigkeit, Reibung.* — Von einem mit CO_2 gefüllten Glase, welches sich, mit einer feuchten Blase verschlossen, in einem mit H oder O gefüllten Gefäße befindet, geht mehr CO_2 zu dem anderen spez. leichteren Gase über als umgekehrt, während bei trockenen porösen Scheidewänden mehr von dem spez. leichteren Gas zu dem spez. schwereren diffundiert als umgekehrt. BRIMMEYR (*Dissert., München* **1857**; *J. B.* **1857**, 9). CO_2 diffundiert durch die vegetabilische Membran leichter als H, O und N und schneller in die Luft als in Wasser. WIESNER u. MOLISCH (*Pharm. Post* **22**, 681; *C.-B.* **1889** II, 850). — Freie Diffusion ohne poröse Scheidewände (Interdiffusion): J. LOSCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* [II] **61**, 367; **62**, 468; *C.-B.* **1870**, 209, 417 u. 594; *J. B.* **1870**, 58); J. CLARK MAXWELL (*Phil. Mag.* [4] **46**, 453; *Pharm. J. Trans.* [3] **4**, 404, 492 u. 511; *J. B.* **1873**, 6); J. J. HOOD (*Phil. Mag.* [5] **17**, 352; *J. B.* **1884**, 137). Diffusion in ruhiger Luft: H. T. BROWNE u. F. ESCOMBE (*Proc. Roy. Soc.* **67**, 124; *C.-B.* **1900** II, 1172).

Diffusionsgeschwindigkeit durch eine 0.5 mm dicke Graphitplatte: O : CO_2 : H = 1 : 1.1886 : 0.2472. TH. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] **26**, 409; *Proc. Roy. Soc.* **12**, 611; *Z. anal. Chem.* **2**, 350; *J. B.* **1863**, 21).

Diffundiert durch trockene Gipsröhren leicht in die Luft, langsam oder gar nicht durch solche, die mit Wasser getränkt wurden. CH. MATTEUCCI (*Compt. rend.* **57**, 251; *Instit.* **31**, 253; *Arch. phys. nat.* **18**, 103; *Bull. soc. chim.* **5**, 546; *J. B.* **1863**, 23; *J. Pharm.* [3] **45**, 221; *C.-B.* **1864**, 225). Durch Glaswände von 1.5 mm Dicke diffundiert CO_2 unter Druck nicht merklich. G. QUINCKE (*Pogg.* **160**, 118; *Phil. Mag.* [5] **3**, 314; *J. B.* **1877**, 63). Diffusion durch Glas scheint ausgeschlossen zu sein. L. PFAUNDLER (*Wied. Ann.* **24**, 493; *Ber.* 18, *Ref.* 253; *J. B.* **1885**, 68). Diffundiert durch gebrannte Steine. H. E. ROSCOE (*J. Chem. Soc.* **10**, 251; *J. B.* **1857**, 132). PETTENKOFER.

Diffundiert durch Kautschuk. Die Durchdringung des CO_2 durch Kautschukmembramen verhält sich zu der des CO in bezug auf die erforderliche Zeit wie 1 : 12.203, in bezug auf die durchdrungenen Vol. oder die Diffusionsgeschwindigkeiten wie

13.585 : 1.113. TH. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] **32**, (1866) 401 u. 503; *Chem. Soc. Quart. J.* [2] **5**, (1867) 235; *Pogg.* **129**, (1866) 548; *Ann. Suppl.* **5**, (1867) 1; *J. B.* **1866**, 44; *C.-B.* **1866**, 1017; **1867**, 113 u. 130). Diffundiert durch Kautschuk mit einer Geschwindigkeit von 0.003 ccm in der Stunde auf 1 qcm Kautschuk von 2 mm Dicke. FR. KOBBE (*Thonind.-Ztg.* **14**, 297; *C.-B.* **1890** II, 617); E. OBACH (*Chem. Ztg.* **14**, 1142; *C.-B.* **1890** II, 617). Die Diffusionsgeschwindigkeit durch Kautschuk ist erheblich kleiner als die des H; sie wächst proportional der Temp., während der Absorptionskoeffizient abnimmt. H. KAYSER (*Wied. Ann.* **43**, 544; *Ber.* **24**, *Ref.* 610; *C.-B.* **1891** II, 404). Die Diffusionsgeschwindigkeit durch dickere Platten von Kautschuk nimmt mit der Zunahme der Differenz der Partialdrucke zu, aber nicht der Differenz proportional. Sie nimmt mit der Dicke, aber nicht dieser umgekehrt proportional, ab und ist in hohem Maße von der relativen Größe der absol. Gasdrucke abhängig. L. GRUNMACH (*Physikal. Z.* **6**, (1905) 795; *C.-B.* **1906** I, 23).

Diffusion durch W. und Alkohol: J. STEFAN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **77**, 371; *J. B.* **1878**, 46). — Durch locker geschichteten Boden diffundiert CO_2 in um so größeren Mengen, je feinkörniger die Bodenteilchen sind, wofür an erster Stelle das Gesamtvolum aller Poren maßgebend ist. Bei verschiedener Struktur des Bodens diffundieren fast ganz gleiche Mengen CO_2. Jede Verminderung des Porenvolumens, wie sie durch Verdichtung des Bodens oder durch Feuchtigkeitsgehalt herbeigeführt wird, bewirkt eine Abnahme der austretenden Gasmengen. Die Bodenluft gibt daher auf dem Wege der Diffusion um so weniger CO_2 ab, je feinkörniger der Boden ist. Je mächtiger die Bodenschicht ist, um so weniger CO_2 diffundiert, aber nicht proportional der Höhe der Schicht, sondern in einem kleineren Verhältnisse. In Bodenarten, die sich mit W. an der Atmosphäre sättigen, und in welche die Ndd. überhaupt langsam eindringen, wird die Diffusion des CO_2 mehr oder weniger schwach. Die austretende Gasmenge sinkt ganz oder beinahe auf Null, wenn 80 % des W., das der Boden überhaupt zu fassen vermag, bereits in diesem vorhanden sind. F. HANNÉN (*Biederm. C.-B.* **22**, 74; *C.-B.* **1893** I, 848).

Diffusionskoeffizient. — Für H—CO_2 nach A. v. OBERMAYER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **85**, 147 u. 748; **87**, 188; *J. B.* **1882**, 82; **1883**, 102):

Minuten	40	20	40
k_0	0.18207	0.18872	0.19152;

für O - CO_2: 0.048723 (2 Stunden), A. v. OBERMAYER; für Wasser: 1.4, J. STEFAN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **77**, 371; *J. B.* **1878**, 49); für Wasserdampf (N_1) — CO_2(N_2) für $\frac{N_1}{N_2} = \frac{288}{442}$ gef. 0.113 (ber. 0.128), A. WINKELMANN (*Wied. Ann.* **22**, 1; *J. B.* **1884**, 139); $k_{18} = 0.01554$, $k^1_{18} = 8.38$, G. GUGLIELMO (*Atti di Torino* **18**, (1882) 2; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, 20; *J. B.* **1884**, 143); für Luft — CO_2 nach A. v. OBERMAYER:

Stunden	1/2	1	2	2 1/2	3
k_0	0.046860	0.047941	0.048513	0.048907	0.048436.

Der Diffusionskoeffizient von CO_2 gegen Luft nimmt mit der Zeit ab und erreicht bald einen für jeden Querschnitt des Gefäßes konstanten Grenzwert. Die Änderung dieser Grenzwerte von einem Querschnitte zum anderen erfolgt proportional dem Abstande der Querschnitte von der freien Oberfläche des Diffusionsgefäßes. K. WAITZ (*Wied. Ann.* **17**, 201 u. 351; *J. B.* **1882**, 82 u. 83). Der Diffusionskoeffizient zwischen CO_2 und Luft ist abhängig von dem Mischungsverhältnisse sowie der Diffusionszeit und für einen größeren Gehalt an CO_2 größer. V. HAUSMANINGER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **86**, 1073; *J. B.* **1883**, 104). — Für N_2O—CO_2 nach A. v. OBERMAYER:

Stunden	1/4	1 1/2	2
k_0	0.032702	0.032953	0.033062.

Für CO_2 in CO_2 nach G. HÜFNER (*Wied. Ann.* **16**, 253; *J. B.* **1882**, 85):

Temp.	21.4°	21.4°
Barometerstand (0°)	0.7274	0.7274
Druck im Rohr (0°) (p)	0.0299	0.0448
Sekunden	678.0	879.0
Diffundiertes Vol. (V)	10.0	20.0
Einströmungsgeschwindigkeit (C)	0.01029	0.01553
$\frac{C}{p}$	0.344	0.346.

Für CO_2 und Alkohol: 2.7, J. STEFAN; Alkohol (N_1) — CO_2(N_2) für $\frac{N_1}{N_2} = \frac{238}{490.6}$ gef. 0.0643; für $\frac{N_1}{N_2} = \frac{68.6}{664.1}$ gef. 0.0687. — Für Äther (N_1) — CO_2(N_2) für $\frac{N^1}{N_2} = \frac{215.6}{509.4}$ gef. 0.0552; für $\frac{N_1}{N_2} = \frac{146}{579.5}$ gef. 0.0553. A. WINKELMANN. Diffusionskoeffizienten einer Reihe homologer Ester gegen CO_2: A. WINKELMANN (*Wied. Ann.* **22**, 152; *J. B.* **1884**, 141); für homologe Fettsäuren und Alkohole: A. WINKELMANN (*Wied. Ann.* **26**, 105; *J. B.* **1885**, 115). — Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temp.: A. v. OBERMAYER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **81**, 1102; *J. B.* **1880**, 65).

Ausflußgeschwindigkeit aus einer engen Röhre (70 mm Länge, 0.207 mm Durchmesser) bei dem Druck von 2039.4 m W. und 11.2° für die gesättigte Lsg.: 580.5 sec. (reines W.: 575.8 sec.). POISSEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 76; *J. B.* **1847/48**, 142). Mit steigender Temp. verzögert sich die Geschwindigkeit, mit der CO_2 aus einer engen Öffnung diffundiert. TIMOFEJEW (*Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 586; *Ber.* **24**, *Ref.* 66; *C.-B.* **1891** I, 307). CO_2 zeigt eine größere, und zwar um 1 % zu große Effusion als der Theorie für ideale Gase entspricht. P. G. DONNAN (*Phil. Mag.* [5] **49**, 423; *C.-B.* **1900** I, 1196).

Die *Zähigkeit* nimmt zwischen 620 und 50 mm sehr schnell ab; zwischen 760 und 1 mm ist die Abnahme doppelt so groß wie bei Luft. W. CROOKES (*Proc. Roy. Soc.* **31**, 446; *Chem. N.* **43**, 85; *Compt. rend.* **92**, 862; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, 836; *J. B.* **1881**, 66). S. a. E. WARBURG u. J. SACHS (*Wied. Ann.* **22**, 518; *J. B.* **1884**, 108). Zusammenhang zwischen D. und Viskosität von CO_2 mit einem Luftgehalte λ nach E. WARBURG u. L. v. BABO (*Ber. Berl. Akad.* **1882**, 509; *Wied. Ann.* **17**, 390; *J. B.* **1882**, 33):

D.	t = 32.6° λ = 0.00074		t = 40.3° λ = 0.00085	
	p	$\mu \times 10^6$	p	$\mu \times 10^6$
0.800	107.3	677		
0.730	88.5	574	114.6	580
0.660	80.7	493	101.6	499
0.590	78.2	414	94.9	426
0.520	77.6	351	91.7	366
0.450	77.2	304	89.2	316
0.380	76.6	270	86.8	275
0.310	74.6	239	82.7	243
0.240	69.9	213	75.9	218
0.170	60.3	188	64.3	196
0.100	43.1		45.3	180

Reibungskoeffizient: 0.000168, O. E. MEYER (*Pogg.* **143**, 14; *J. B.* **1871**, 45); 0.000160 O. E. MEYER (*Pogg.* **148**, 1; *J. B.* **1873**, 17); O. E. MEYER u. F. SPRINGMÜHL (*Pogg.* **148**, 526; *J. B.* 1873, 17); 0.0001383 bei 0°; 0.0001859 bei 100°, A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **4**, 321; *J. B.* 1878, 75); 0.806 (Luft = 1). A. KUNDT u. E. WARBURG (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 160; *Pogg.* **155**, 337 u. 525; *J. B.* **1875**, 33). S. a. O. SCHUMANN (*Wied. Ann.* **23**, 353; *J. B.* **1884**, 87); PAGLIANI u. BATTELLI (*Atti di Torino* **20**, (1885) 2; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, 81; *J. B.* **1886**, 113). — Transpirationskoeffizient: 0.755. GRAHAM. — Die Reibungskonstante von Gemischen von CO_2 und H erreicht ihr Maximum bei 0.3 H, ist bei 0.6 H dem Werte für reines CO_2 gleich und nimmt bei weiter wachsendem Gehalte an H immerfort ab. J. PULUJ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **79**, 97 u. 745; *J. B.* **1879**, 74; **1880**, 64).

ζ) *Akustisches.* — Schallgeschwindigkeit bei 0°: 261.6 m (ber. 255.28 m), RANKINE (*Phil. Mag.* [4] **5**, (1853) 483; *J. B.* **1853**, 45); 256.83 m, MASSON (*Compt. rend.* **44**, 464; *Arch. phys. nat.* **35**, 57; *J. B.* **1857**, 95; *Pogg.* **103**, (1858) 272); 858 Minuten. C. BENDER (*Ber.* **6**, 665; *J. B.* **1873**, 9).

η) *Spektrum.* — CO_2 zeigt von minimalem bis zu 12 mm Druck ein äußerst farbenglänzendes, aufs reichste schattiertes Spektrum. Zuweilen, am meisten nach längerem Durchgehen des Stromes, macht es einem anderen

Bandenspektrum Platz von geringen aber doch charakteristischen Verschiedenheiten; dieses fällt annähernd mit dem des CO zusammen. A. Wüllner (*Pogg.* **144**, 481; *J. B.* **1871**, 163). — Vgl. a. Wesendonck (*Ber. Berl. Akad.* **1880**, 791; *J. B.* **1881**, 122; *Proc. Roy. Soc.* **32**, 380; *J. B.* **1881**, 123); H. Deslandres u. d'Azambuja (*Compt. rend.* **140**, 917; *C.-B.* **1905** I, 1361); G. Gehlhoff (*Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 553; *C.-B.* **1908** I, 202); W. W. Coblentz (*Physikal. Z.* **9**, 60; *C.-B.* **1908** I, 704). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in seiner Abhängigkeit vom Druck: Cl. Schaefer (*Ann. Phys.* [4] **16**, 93; *C.-B.* **1905** I, 596).

ϑ) *Sonstige optische Eigenschaften.* — Vollkommen durchdringbar für chemische Strahlen. W. Allen Miller (*Phil. Trans.* **1863**, 1; *Phil. Mag.* [4] **25**, 304; *Chem. Soc. Quart. J.* [2] **2**, (1864) 59; *J. B.* **1863**, 105). — Einw. auf die Fluoreszenz von Natriumdämpfen: H. Zickendraht (*Physikal. Z.* **9**, 593; *C.-B.* **1908** II, 1330). — Ändert die optischen Eigenschaften reflektierender Flächen nicht. P. Glan (*Wied. Ann.* **11**, 449; *J. B.* **1880**, 196).

Brechungsindex: 1.000449 (bei 0° und 760 mm), Dulong; Biot u. Arago; Croullebois (*Compt. rend.* **67**, 692; *J. B.* **1868**, 122; *Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, 136; *J. B.* **1870**, 170); L. Boltzmann (*Ber. Wien. Akad.* [II] **69**, 795; *J. B.* **1874**, 143); 1.000450, Jamin (*Ann. Chim. Phys.* [3] **49**, 282; *J. B.* **1857**, 115); 1.000440, L. Bleckrode (*Proc. Roy. Soc.* **37**, 339; *J. B.* **1884**, 284); 1.0004544, J. Klemenčič (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, 712; *J. B.* **1885**, 227); 1.000448 (bei 0° und 760 mm). J. Chappuis u. Ch. Rivière (*Compt. rend.* **103**, 37; *Ber.* **19**, *Ref.* 649; *J. B.* **1886**, 290). Für die Linie C: 1.000395; für die Linie E: 1.000456; für die Linie G: 1.000496. Croullebois. Im Ultrarot für 8.69 μ, 0° und 760 mm: 1.0004578. J. Koch (*Ann. Phys.* [4] **17**, 658; *C.-B.* **1905** II, 879). Der Brechungsexponent für die D-Linie ist bei 21° bis zu 19 Atm. Druck als Funktion des Druckes p (in m Hg) durch: $n - 1 = 0.000540 \times p \times (1 + 0.0000050 \times p^3)$ ausgedrückt. J. Chappuis u. Ch. Rivière. Brechungsverhältnis: Mascart (*Compt. rend.* **78**, 617; *Pogg.* **153**, 149; *J. B.* **1874**, 148). — Spez. Brechungsvermögen: J. Chappuis u. Ch. Rivière (*Compt. rend.* **104**, 1433; *J. B.* **1887**, 106). — Lichtbrechende Kraft: 1.526 (Luft = 1); chemisch brechende Kraft: 0.0693, bzw. (für H = 1) 14.8. Fr. Mohr. — Molekularrefraktion: J. W. Brühl (*Z. physik. Chem.* **7**, 1; *C.-B.* **1891** I, 561).

Dispersion: $n_g - n_e = 0.000014$; $n_g - n_c = 0.000115$. Croullebois (*Compt. rend.* **67**, 692; *J. B.* **1868**, 122). S. auch Mascart (*Compt. rend.* **78**, 679; *J. B.* **1874**, 150). — Dispersionsvermögen: $\frac{n_g - n_c}{n_e - 1} = 0.2214$. Croullebois (*Ann. Chim. Phys.* [4] **20**, 136; *J. B.* **1870**, 170). S. a. Mascart.

Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes: Drehung für Natriumlicht, direkt gemessen: 12.18; Verhältnis R zur Drehung des fl. CS_2: 0.000302; Brechungsexponent n: 1.0004544; $\frac{R}{n^2(n^2 - 1)}$: 0.332. H. Becquerel (*Compt. rend.* **90**, 1407: *J. B.* **1880**, 178).

ι) *Verhalten gegen verschiedene Strahlen.* — Trockenes CO_2 wird durch ultraviolettes Licht teilweise in CO und O (teilweise O_3?) zerlegt. Feuchtes CO_2 wird nicht zersetzt. Bei Atmosphärendruck beträgt die Zers. etwa 3%, bei 36 mm 46%. S. Chadwick, J. E. Ramsbottom u. D. L. Chapmann (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 23; **23**, (1907) 136; *J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 942; *C.-B.* **1906** I, 1091; **1907** II, 506). Relative Ionisation durch Röntgenstrahlen: 1.33 (für harte Strahlen), 1.46 (für weiche Strahlen), bezogen auf Luft = 1. R. K. Mc Clung (*Phil. Mag.* [6] **8**, 357; *C.-B.* **1904** II, 932). — Das Maximum der sekundären Kathodenstrahlung liegt für CO_2 bei etwa 500 Volt Primärgeschwindigkeit. P. Lenard (*Ann. Phys.* [4] **15**, 485; *C.-B.* **1904** II, 1688). — Wird durch Radiumemanation in C, CO und O zerlegt. A. Th. Cameron u. W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* **93**, 966; *C.-B.* **1908** II, 1852). S. a. W. Ramsay (*Pharm. Post* **41**, 371 u. 379; *C.-B.* **1908** I, 1913). — Einw. auf die Strahlen des Radiotellurs: B. Walter (*Ann. Phys.* [4] **17**, 367; *C.-B.* **1905** II, 428). — Ionisation durch die α-Strahlen des U: 1.03 (Luft = 1). T. H. Laby (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 206; *C.-B.* **1907** II, 127). — Jonisation durch α-, β- und γ-Strahlen: R. D. Kleemann (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 220; *C.-B.* **1907** II, 127). — Verhalten gegen Wärmestrahlen siehe S. 629.

κ) *Thermisches.* 1. *Bildungswärme.* — Aus den Elementen: 94000 cal. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, 94; *Bull. soc. chim.* [2] **7**, 122; *J. B.* **1867**, 74). CO, O . . . . 66810 cal.; CO, O, aq. . . . 72690 cal.; C, O_2 . . . . 96960 cal. J. Thomsen (*Ber.* **6**, (1873) 1536; *J. B.* **1872**, 67). CO, O . . . . + 66800 cal.; CO, O aq. . . . 72690 cal. J. Thomsen (*Ber.* **7**, 453; *J. B.* **1874**, 120). $CO + O = CO_2$ . . . . + 68200 cal. Berthelot (*Compt. rend.*

87, 571; *C.-B.* **1878**, 778; *Ber.* **12**, 839; *Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, (1879) 129; *J. B.* **1878**, 99). $CO + O = CO_2$ . . . + 68280 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **90**, 779; *Bull. soc. chim.* [2] **33**, 509; *Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 255; *J. B.* **1880**, 118). C (Graphit) + 2O = CO_2 (Gas) . . . . + 94.8 Kal.; C (Diamant) + 2O = CO_2 (Gas) . . . + 94.3 Kal.; C (amorph) + 2O = CO_2 (Gas) . . . + 97.65 Kal. BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **108**, 1144; *Ann. Chim. Phys.* [6] **18**, 80; *C.-B.* **1889** II, 177, 734). — Freie Bildungswärme: $A_{(C+O_2)} = 98369.9 - 54.06 \times T + 6.31 \times T \log T - 0.00064 \times T^2 + 4.56 \times T \log p_{O_2} : p_{CO_2}$. H. v. JÜPTNER (*Z. anorg. Chem.* **39**, 49; **40**, 61; *C.-B.* **1904** I, 1110; II, 393).

2. *Spezifische Wärme.* — Bei konstantem Drucke bezogen auf gleiches Gew.: 0.2164, auf gleiches Vol.: 0.3308. REGNAULT (*Compt. rend.* **36**, 676; *Arch. phys. nat.* **23**, 65; *Pogg.* **89**, 335; *Ann.* **88**, 184; *C.-B.* **1853**, 321; *J. B.* **1853**, 80). Bei konstantem Drucke bezogen auf gleiches Gew.: 0.2169, auf gleiches Vol.: 0.3307 (angenommene D. des CO_2: 1.5201). Zwischen —30° und +10°: 0.18427; zwischen +10° und +100°: 0.20246; zwischen +10° und +100°: 0.21692. REGNAULT (*Rélation des expér. pour déterm. les lois et les données phys. nécessaires au calcul des machines à feu, Paris* **1862**, II; *Mém. de l'acad. des scienc.* **26**, 701; *J. B.* **1863**, 80). Die REGNAULT'schen Zahlen geben, auf konstantes Vol. umgerechnet:

zwischen	—28° und +7°	+15° und +99°	+12° und +214°
bei konst. Vol.	0.1843	0.2025	0.2169
bei konst. Druck	0.1383	0.1565	0.1813

H. F. WEBER (*Ber.* **6**, (1873) 1388). Bei gleichem Gew. bei 0°: 0.1952, bei 100°: 0.2169, bei 200°: 0.2387; gleichem Vol. bei 0°: 0.2985, bei 100°: 0.3316, bei 200°: 0.3650. E. WIEDEMANN (*Pogg.* **157**, 1; *J. B.* **1876**, 66). — Bei konstantem Drucke: 0.2169. L. MEYER (*Ber.* **27**, 2764; *C.-B.* **1894** II, 971). Zwischen 20° und 440°: 0.2306; zwischen 20° und 630°: 0.2423; zwischen 20° und 80°: 0.2486. L. HOLBORN u. L. AUSTIN (*Ber. Berl. Akad.* **1905**, 175; *C.-B.* **1905** I, 713). Bei konstantem Vol.: 0.45. W. A. DOUGLAS RUDGE (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 85; *C.-B.* **1907** II, 1046). — Vgl. a. A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **4**, 321; *J. B.* **1878**, 75); VALERIUS (*Bull. Acad. Belg.* **48**, (1879) 601; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, 353; *J. B.* **1880**, 95); MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **93**, 1014; *J. B.* **1881**, 1089); R. THRELFALL (*Phil. Mag.* [5] **23**, 223; *J. B.* **1887**, 211); H. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **104**, 1780; *Bull. soc. chim.* [2] **48**, 122; *Z. physik. Chem.* **1**, 456; *Ber.* **20**, *Ref.* 493; *J. B.* **1887**, 217); R. GEIPERT (*J. Gasbel.* **49**, 437; *C.-B.* **1906** II, 181). — Die mittlere spez. Wärme läßt sich ausdrücken durch: $C_{0,\vartheta} = 0.2010 + 0.0000742 \times \vartheta - 0.000000018 \times \vartheta^2$, L. HOLBORN u. F. HENNING (*Ann. Phys.* [4] **23**, 809; *C.-B.* **1907** II, 1586), die wahre spez. Wärme durch: $\gamma_t = 0.2028 + 0.0001384 \times t - 0.00000005 \times t^2$. L. HOLBORN u. L. AUSTIN.

Die wahre spez. Wärme des CO_2 wächst schnell mit der Temp; sie ber. sich für 0° zu 0.1870; für 100° zu 0.2145; für 0.2396° zu 0.2396. REGNAULT. Die spez. Wärme nimmt mit der Temp. zu. H. B. DIXON (*Ber.* **38**, 2419; *C.-B.* **1905** II, 597). — Die Veränderlichkeit der spez. Wärmen hängt nicht vom Drucke ab. H. F. WEBER. Die spez. Wärme nimmt mit steigendem Drucke in noch höherem Maße zu als die der Luft. J. JOLY (*Chem. N.* **62**, (1890) 263; *C.-B.* **1891** I, 122).

Verhältnis der beiden spez. Wärmen: 1.277, H. BUFF (*Ann.* **106**, (1858) 44; **115**, (1860) 306; *J. B.* **1860**, 42); 1.291, A. CAZIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 206; *Ann.* **130**, (1864) 36; *J. B.* **1864**, 58); 1.29, JAMIN u. RICHARD (*Compt. rend.* **71**, 336; *Instit.* **38**, 257; *J. B.* **1870**, 87); 1.3052, W. C. RÖNTGEN (*Pogg.* **148**, 580; *J. B.* **1873**, 56); 1.299, E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **77**, 1325; *J. B.* **1873**, 58); für konstantes Vol. $\frac{C_{100}}{C_0}$: 1.172, A. WINKELMANN (*Pogg.* **159**, 191; *J. B.* **1876**, 67); bei 100°: 1.28212, bei 0°: 1.31131, A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **4**, 321; *J. B.* **1878**, 74); zwischen 33.7° und 9.4° und bei 75.89 bis 27.82 mm Druck: 1.2653. P. A. MÜLLER (*Wied. Ann.* **18**, 94; *J. B.* **1883**, 137).

Wärmekapazität nach BERTHELOT u. VIEILLE (*Compt. rend.* **98**, 770 u. 852; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 561 u. 566; *Ber.* **17**, *Ref.* 271; *J. B.* **1884**, 185; *Ann. Chim. Phys.* [6] **4**, 13; *J. B.* **1885**, 177):

Mischung	t°	Mittlere Wärmekapazität		
		gesamte	des N	von CO_2
$CO + O$	3334	20.40		20.40
$CO + O + N$	2840	24.02	3.36	20.66
$CO + O + N_2$	2548	26.69	6.27	20.42
$CO + O + N_5$	1807	37.47	12.67	24.80
$C_2N_2 + O_4$	4862	54.00	10.00	22.0 × 2
$C_2N_2 + O_4$	4082	64.31	17.50	23.4 × 2
$C_2N_2 + 4N_2O$	3972	86.71	42.70	22.0 × 2

Hiernach entspricht die mittlere Molekularwärme des CO_2 bei konstantem Vol.: 19.1 + 0.0015 × (t — 2000). BERTHELOT u. VIEILLE.

3. *Lösungswärme.* — CO_2, aq. (1 : 1500 Mol.) .... 5880 cal. J. THOMSEN (*Ber.* **5**, (1872) 508; **6**, (1873) 710, 1536; *C.-B.* **1872**, 577; *J. B.* **1872**, 67; **1873**, 69).

4. *Verbindungswärme.* — Bezogen auf äqu. Gasmengen (H = 1 g): 48480 cal. H. W. SCHRÖDER VAN DER KOLK (*Pogg.* **131**, 277 u. 408; *J. B.* **1867**, 76).

5. *Neutralisationswärme.* — H_2CO_3, aq. + NaOH, aq. = 110 Kal.; $^1/_2H_2CO_3$, aq. + NaOH, aq. = 101 Kal.; $^1/_4H_2CO_3$, aq. + NaOH, aq. = 51 Kal.; H_2CO_3, aq. + 2NaOH, aq. = 202 Kal.; H_2CO_3, aq. + 4NaOH, aq. = 206 Kal. J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, 497; *J. B.* **1870**, 118). — $(\frac{CO_2}{2} + Aq.) + (NH_3 + Aq.)$ .... 5.35 Kal. (Bezogen auf eine Lsg. von 1.250 g CO_2 in 1 l oder auf 1 Äqu. gebildetes Salz in 20 l.) BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 866; *J. B.* **1871**, 91). — H_2CO_3, aq. + 2NaOH, aq. = 20180 cal. J. THOMSEN (*Pogg.* **143**, 354 u. 497; *Ber.* **4**, 308 u. 586; *J. B.* **1871**, 106). — NH_3 (verd.) + $\frac{CO_2}{2}$ (Gas) = $\frac{(NH_4)_2CO_3}{2}$ (verd.) ... 8473 cal.; $\frac{Na_2O}{2}$(verd.) + $\frac{CO_2}{2} = \frac{Na_2CO_3}{2}$ (verd.) ... 12940 cal. P. A. FAVRE u. C. A. VALSON (*Compt. rend.* **77**, 907; *J. B.* **1873**, 92). — $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ .... + 75280 cal. N. BEKETOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1883** I, 277; *Ber.* **16**, 1854; *J. B.* **1883**, 347). — Vgl. a. J. THOMSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 38; *Ber.* **13**, 570; *J. B.* **1880**, 107).

6. *Wärmeleitungsvermögen.* — (Für Luft = 1): 0.64, J. STEFAN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **72**, 69; *J. B.* **1875**, 55); 0.60 (ber. 0.86), A. WINKELMANN (*Pogg.* **157**, 497; **159**, 177; *J. B.* **1876**, 78); (C.-G.-S.): 0.0000317. A. WINKELMANN (*Pogg.* **156**, 497; *J. B.* **1875**, 56). Bei 0°: 0.0000305 (ber. 0.0000315); bei 100°: 0.0000466 (ber. 0.0000476). A. WÜLLNER (*Wied. Ann.* **4**, 321; *J. B.* **1878**, 76). Bei 0°: 0.00003091, bei 100°: 0.0000370. L. GRAETZ (*Wied. Ann.* **14**, 232; *J. B.* **1881**, 1099). Vgl. a. L. WINKELMANN (*Wied. Ann.* **14**, 534; *J. B.* **1881**, 1100); L. GRAETZ (*Wied. Ann.* **14**, 541; *J. B.* **1881**, 1100). — $\frac{k_{100^0}}{k_0{}^0} = 1.418$. E. PAULI (*Ann. Phys.* [4] **23**, 907; *C.-B.* **1907** II, 1583). — S. a. JAMIN u. RICHARD (*Compt. rend.* **75**, 105 u. 453; *Phil. Mag.* [4] **44**, 241 u. 457; *J. B.* **1872**, 45). Relative getragene Wärmemengen bei gleichem Druck und gleicher Temp.: 11 (für Luft = 1); relative Drucke bei gleichen getragenen Wärmemengen: 0.549 (für Luft = 1). A. OBERBECK (*Wied. Ann.* **7**, 271; *J. B.* **1879**, 103). Wärmeleitung und Erkaltung in CO_2 bei 90 mm Druck: F. NARR (*Pogg.* **142**, 123; *J. B.* **1871**, 67). Abkühlungsgeschwindigkeit: MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **93**, 962; *J. B.* **1881**, 1088). — Wärmeleitungskoeffizient: 0.082 (für H = 1). A. KUNDT u. E. WARBURG (*Ber. Berl. Akad.* **1875**, 168; *Pogg.* **156**, 177; *J. B.* **1875**, 54); 0.005300 (für konstante spez. Wärme des Hg), 0.004970 (für mit steigender Temp. abnehmende spez. Wärme des Quecksilbers), A. WINKELMANN (*Pogg.* **157**, 497; **159**, 177; *J. B.* **1876**, 79); 0.0038, A. WINKELMANN (*Wied. Ann.* **19**, 649; *J. B.* **1883**, 116); 0.0022. L. GRAETZ.

Chemische Konstante: 3.2. W. NERNST (*Nachr. Götting.* **1906**, 1; *C.-B.* **1906** II, 399). Thermodynamische Betrachtungen über die charakteristische Gleichung des CO_2: E. SARRAU (*Compt. rend.* **101**, 1145; *J. B.* **1885**, 116). Temperaturfläche des CO_2: A. RITTER (*Wied. Ann.* **4**, 432 u. 550; *J. B.* **1878**, 68). — Verbrennungstemp. von Gemischen von CO_2 und Leuchtgas nach E. ROSETTI (*Ber.* **11**, 810; *Dingl.* **229**, 194; *J. B.* **1878**, 116):

Vol. Gas:	1	1	1	1	1	1
Vol. CO_2:	$^1/_2$	$^2/_3$	1	1.5	2	3
t:	1190°	1170°	1100°	1020°	880°	780°.

7. *Verhalten gegen Wärmestrahlen.* — Absorption der Wärmestrahlen: W. BARRETT (*Phil. Mag.* [4] **28**, 108; *J. B.* **1864**, 678); E. LECHER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **82**, (1880) 851; **86**, (1882) 52; *J. B.* **1881**, 125; **1882**, 114); H. HEINE (*Wied. Ann.* **16**, 441; *J. B.* **1882**, 115); J. TYNDALL (*Proc. Roy. Soc.* **35**, 129; *Ber.* **16**, 2492; *Chem. N.* **47**, 169; *J. B.* **1883**, 339); J. E. KEELER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **28**, 190; *J. B.* **1884**, 166); W. C. RÖNTGEN (*Wied. Ann.* **23**, 1 u. 259; *J. B.* **1884**, 167); K. ÅNGSTRÖM (*Ann. Phys.* [4] **6**, 163; *C.-B.* **1901** II, 674).

λ) *Dampfspannung.* — Nach Faraday (*Ann.* **56**, (1845) 156; *Phil. Trans.* **1845** I, 170):

t°	—79.44	—70.56	—63.89	—59.44	—48.89	—30.56
Atm.	1.14	2.28	4.60	7.70	12.50	15.45
t°	—20.00	—15.00	—12.22	—9.44	—5.00	±0.00
Atm.	21.48	24.75	26.82	29.09	33.15	38.50.

Nach Regnault (*Mém. de l'Acad. des scienc.* **26**, (1862) 535) bei Landolt-Börnstein (*Physik.-chem. Tabellen*, 3. Aufl., Berlin **1905**, 135):

t°	—25	—20	—15	—10	—5	±0	+5	
Atm.	17.12	19.93	23.14	26.76	30.84	35.40	40.47	
t°	10	15	20	25	30	35	40	45
Atm.	46.05	52.17	58.84	66.07	73.84	82.17	91.03	100.41.

Nach Th. Tate (*Phil. Mag.* [4] **26**, 502; *J. B.* **1863**, 66):

t°	—25	—20	—15	—10	—5
mm	13007.02	15142.44	17582.48	20340.20	23441.34
t°	±0	+5	10	15	20
mm	26906.60	30753.80	34998.65	39646.86	44716.58
t°	25	30	35	40	45
mm	50207.32	56119.05	62447.30	69184.45	76314.60.

Nach Cailletet (*Arch. phys. nat.* [2] **66**, (1878) 16) bei Landolt-Börnstein:

t°	—80	—74	—70	—64	—60	—54	—50	—44	—40	—34
Atm.	1.00	1.55	2.08	3.10	3.90	5.46	6.80	8.72	10.25	12.70.

Nach Villard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, (1897) 387) bei Landolt-Börnstein:

t°	—79 (fest)	0	+10	15	20
Atm.	1.0	34.25	44.35	49.90	56.30

Nach Villard u. Jarry (*Compt. rend.* **120**, (1895) 1413) bei Landolt-Börnstein:

t°	—56.7	— 79	—115	—125
Atm.	5.1 mm	760	ca. 20	5.

Formel für die Berechnung der Dampfspannungen: C. Antoine (*Compt. rend.* **107**, 788 u. 836; *J. B.* **1888**, 178). Beziehungen zwischen Temp. und Spannung: A. Jarolimek (*Ber. Wien. Akad.* [II] **86**, (1882) 989; **87**, (1883) 522; *Monatsh.* **3**, 385; **4**, 193; *Ber.* **16**, 383; *J. B.* **1883**, 79).

Dampfspannung von Gemischen von CO_2 und SO_2 nach A. Blümcke (*Wied. Ann.* **34**, 10; *J. B.* **1888**, 153). [S. a. F. Braun (*Wied. Ann.* **34**, 943; *J. B.* **1888**, 167)]:

% CO_2	Druck in Atm. bei							
	—17°	—15°	—10°	0°	10°	20°	30°	35°
0.0		0.80	1.00	1.53	2.26	3.24	4.52	5.28
0.6				1.83	2.66	3.69	5.00	5.78
1.0	1.02		1.39	2.02				
1.7				2.29	3.11	4.20	5.63	6.44
1.7	1.33		1.68	2.34	3.20			
2.6		1.80	2.09	2.80	3.68	4.91	6.49	7.35
3.5				3.20	3.90	5.11	6.72	7.53
4.8				3.82	4.86	6.36	7.24	9.25
5.0		2.51	3.01	3.93	4.94			
10.4	4.33		5.02	6.42	8.61	11.08	13.77	15.46
16.5	5.80		7.11	9.09	11.48	14.21	17.73	19.61
23.4	7.72		9.30	11.79	14.75	18.40	22.74	25.06
29.6			11.60	14.38	18.35	22.96	28.93	30.71

Vgl. a. R. Pictet (*D. R.-P.* 33733 (1885); *Ber.* **19**, *Ref.* 44; *J. B.* **1886**, 2014).

μ) *Magnetisches Verhalten.* — Diamagnetisch. Faraday (*Phil. Mag.* [3] **31**, (1847) 401; *Pogg.* **73**, (1848) 276; *J. B.* **1847/48**, 250); Plücker (*Pogg.* **73**, (1848) 57 u. 579; *J. B.* **1847/48**, 250). — Magnetisch indifferent. Plücker (*Pogg.* **83**, 87; *Ann.* **80**, 178; *J. B.* **1851**, 247); Faraday (*Phil. Trans.* **1851** I, 7 u. 45; *Pogg. Ergänzungsband* **3**, (1853) 73 u. 135; *J. B.* **1851**, 251). — Magnetische Konstante für 1 Atm. Druck: 0.0146; bei 16° (C.-G.-S.) $K \times 10^6 = 0.0360$. G. Quincke (*Wied. Ann.* **34**, 401; *J. B.* **1888**, 418). — Magnetische

Rotation der elektrischen Entladung: D. N. MALLIK (*Phil. Mag.* [6] **16**, 531; *C.-B.* **1908** II, 1559). — In CO_2 verhalten sich O, Luft und NO magnetisch; N, H, HCl, NH_3, CO, N_2O, C_2H_4 und Steinkohlengas dagegen diamagnetisch. FARADAY; PLÜCKER.

ν) *Elektrisches Verhalten.* — Sehr schlechter Elektrizitätsleiter: L. BLEEKRODE (*Wied. Ann.* **4**, 161; *Phil. Mag.* [5] **5**, 375 u. 439; *J. B.* **1878**, 148). Leitungswiderstand bei Rotglut 1.2 bis 2 (Luft = 1). E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] **39**, 355; *Compt. rend.* **37**, 20; *Instit.* **2**, 225; *Ann.* **80**, 4; *J. B.* **1853**, 277). S. a. E. VILLARI (*Arch. phys. nat.* [2] **44**, 85; *J. B.* **1872**, 106). Leitfähigkeit unter dem Einflusse der durch den Magneten ablenkbaren Teile der Radiumstrahlen: 1.57 (Luft = 1); unter dem Einflusse von Poloniumstrahlen: 1.54 (Luft = 1). R. J. STRUTT (*Proc. Roy. Soc.* **68**. 126; *C.-B.* **1901** I, 1259). — Die Ausströmungsintensität von Elektrizität ist in CO_2 kleiner als in Luft. F. NARR (*Wied. Ann.* **5**, 145; *J. B.* **1878**, 155). — Einfluß auf die Elektrizitätsentwicklung einer Influenzmaschine: W. HEMPEL (*Ber.* **17**, 145; *J. B.* **1884**, 234). Elektrizitätsentwicklung durch glühende Stoffe: J. ELSTER u. H. GEITEL (*Wied. Ann.* **19**, 588; **31**, 109; *J. B.* **1883**, 192; **1887**, 270). — Disruptive Entladungen in CO_2 bei hohen Drucken: CH. EUG. GUYE u. H. GUYE (*Arch. phys. nat.* [4] **20**, 5; *C.-B.* **1905** II, 595).

Wird durch fortgesetztes Durchschlagen elektrischer Funken in CO und O zersetzt. W. HENRY (*Ann. Phil.* **21**, (1823) 364; **25**, (1825) 416). DALTON. PLÜCKER (*Pogg.* **105**, 67; *J. B.* **1858**, 23). So kann immer nur ein kleiner Teil des Gases zers. werden, weil der Funken auch immer wieder die Entzündung des mit O gemengten CO veranlaßt. Nimmt man den O von Zeit zu Zeit durch schmelzenden P fort, so findet zuletzt vollständige Zers. statt. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Der Induktionsfunken strahlt dabei mit violettem Licht. Anfangs tritt schnelle, dann langsamere Volumvermehrung ein, bis das angesammelte CO mit dem frei gewordenen O explodiert, worauf dann das wiedergebildete Vol. CO_2 von neuem zers. wird. A. BUFF u. A. W. HOFMANN (*Ann.* **113**, 129; *Chem. Soc. Quart. J.* **12**, 273; *J. prakt. Chem.* **80**, 317; *Répert. Chim. appl.* **2**, 241; *C.-B.* **1860**, 374; *Z. Chem.* **1860**, 267; *J. B.* **1860**, 28). Es tritt Verdoppelung des Vol. ein. A. W. HOFMANN (*Ber.* **4**, 200 u. 243; *Ber. Berl. Akad.* **1871**, 84 u. 129; *J. B.* **1871**, 199). — Bei der Zers. durch den Induktionsfunken gibt es wegen der Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte keine bestimmte Grenze. Wiedervereinigung unter Explosion wird nicht beobachtet. BERTHELOT (*Compt. rend.* **68**, 1035; *Instit.* **37**, 147; *Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, 178; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 99; *J. B.* **1869**, 19). Die Dissoziation des CO_2 unter dem Einflusse des Induktionsfunkens hängt ab von der Entfernung der Platindrähte (2.5 bis 3 mm), von der geeigneten Speisung des Induktionsapparats und von dem Gasvolumen, das man verhältnismäßig gering (6 bis 10 ccm) wählt. A. W. v. HOFMANN (*Ber. Berl. Akad.* **1889**, 183; *C.-B.* **1890** I, 895; *Ber.* **23**, (1890) 3303; *C.-B.* **1891** I, 122). — Bei niedrigem Drucke wird CO_2 durch den elektrischen Funken nach: $2CO_2 = 2CO + O_2$ zers. So wurden bei 5 mm Druck unter Verwendung von Platinelektroden in 15 Sekunden 48%, in 1/2 bis 5 Minuten 58% bis 60% und in 10 Minuten 63% des Gases zerlegt. Bei 10.3 und 1 mm Druck betrug die Zers. nach 10 Sekunden 32%, 55% und 65%. Werden die Platinelektroden zur Rotglut erhitzt, so tritt Wiedervereinigung zwischen CO und O ein, bis das Gas wieder aus CO_2 besteht. Aluminiumelektroden bewirken eine stärkere, ein elektrodenfreies Rohr eine geringere Zers. J. N. COLLIE (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 168; *J. Chem. Soc.* **79**, 1063; *C.-B.* **1901** II, 391, 573). — Wenn der elektrische Flammenbogen so vom Eisendrahte herübersprüht, daß sich dieser zu einer schmelzenden Kugel abrundet, wird CO_2 langsam (30 ccm trockenes Gas in 3/4 Stunden) unter B. des gleichen Vol. CO zers. Enthält das angewendete Fe Kohle, so tritt Vergrößerung des Vol. ein. A. BUFF u. A. W. HOFMANN. — Wird durch den elektrischen Lichtbogen unter blendender Lichterscheinung nach: $CO_2 + C = 2CO$ zerlegt. LEPSIUS (*Ber.* **23**, 1421; *C.-B.* **1890** II, 131). — Vorlesungsvers. über die Verdoppelung des Vol. bei Überführung von CO_2 in Kohlenoxyd: A. W. HOFMANN (*Ber.* **3**, 243; *Ber. Berl. Akad.* **1871**, 84 u. 129; *J. B.* **1871**, 199). — Vorlesungsversuch betr. die volumetrischen Beziehungen von CO_2, CO und Sauerstoff: LEPSIUS.

CO_2 wird durch stille Entladung unter Abscheidung einer broncefarbigen Substanz an der Anode zersetzt. Die hierbei stattfindende Volumvergrößerung wird größtenteils wieder aufgehoben, wenn man an Stelle der stillen Entladung den Induktionsfunken wirken läßt. TH. ANDREWS u. P. G. TAIT (*Proc. Roy. Soc.* **10**, 427; *Phil. Mag.* [4] **20**, 549; *J. B.* **1860**, 31). In dem HOUZEAU'schen Ozonisie-

rungsrohr wird CO_2 unter dem Einflusse stiller elektrischer Entladungen in CO und in O_3 enthaltenden O zerlegt. A. THENARD (*Compt. rend.* **74**, 1280; *Ber.* **5**, 482; *J. B.* **1872**, 126). CO_2 wird durch Effluvien in CO und O zerlegt. BERTHELOT (*Phil. Mag.* [5] **7**, 447; *Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, 142; *J. B.* **1879**, 141; *Compt. rend.* **131**, 772; *C.-B.* **1900** II, 1254). CO_2 wird durch dunkle elektrische Entladungen in 16 Minuten zu 11%, in 56 zu 19%, in 176 zu 23% und in 337 zu 26.5% zers. Läßt man dann den Induktionsfunken durch das Gasgemisch schlagen, so bildet sich allmählich CO_2 bis auf 7.5% zurück. A. THENARD (*Compt. rend.* **75**, 118; *J. B.* **1872**, 126). Die Zers. von mit P_2O_5 getrocknetem CO_2 wechselt ihrer Größe nach mit der Zeit, ohne eine feste Grenze zu erreichen. Der Maximalbetrag ist etwa 45% unter 100 mm Druck. Kürzere Funken sind von größerer Zers., höherer Druck von geringerer begleitet. H. B. DIXON u. H. F. LOWE (*J. Chem. Soc.* **47**, 571; *Chem. N.* **51**, 309; *Ber.* **18**, *Ref.* 596; *J. B.* **1885**, 288). — Unter den Zers.-Prodd. des CO_2 durch den elektrischen Strom ist eine reichliche Menge von O_3 enthalten. P. HAUTEFEUILLE u. J. CHAPPUIS (*Compt. rend.* **91**, 815; *J. B.* **1880**, 243). Das Ozon veranlaßt die Rückbildung eines Teiles des CO_2 nach: $2CO_2 = 2CO + O_2$; $3O_2 = 2O_3$; $CO + O_3 = CO_2 + O_2$. W. LÖB (*Ber.* **37**, 3595; *C.-B.* **1904** II, 1549). Aus trockenem CO_2 entsteht im Ozonapparat deutlich O_3, dessen B. nicht dem Luftgehalte zugeschrieben werden kann. A. W. v. HOFMANN (*Ber. Berl. Akad.* **1889**, 183; *C.-B.* **1890** I, 896). Bei negativem Spitzenpotential werden 3% CO_2 zers., wobei 19% des frei gemachten O ozonisiert werden. 1 Mol. CO_2 braucht 5220 Coulomb zur Zers., später, weil Rückbildung eintritt, mehr. Aus dem kleinen Coulombwerte folgt, daß die Zers. des CO_2 durch die stille Entladung kein elektrolytischer Prozeß ist. Nur etwa 1.1% der Stromarbeit wird zur Zers. verbraucht; von der Stromarbeit im Glimmlicht, dem Herd der chemischen Aktion, werden nur ungefähr 11% zur Zers. verwendet. Bei positivem Spitzenpotential ist der Coulombverbrauch und der Betrag der Ozonisierung etwas kleiner. E. WARBURG u. T. NODA (*Ann. Phys.* [4] **19**, 1; *C.-B.* **1906** I, 657). — Verhalten in der GEISSLER'schen Röhre: EDM. REITLINGER u. A. v. URBANITZKY (*Wied. Ann.* **10**, 574; *J. B.* **1880**, 165). Bei Einw. der elektrischen Überströmung auf Gemische von CO und O (s. S. 601) entsteht vielleicht eine Überkohlensäure CO_3, da das nach längerer Einw. gebildete Gas oxydierbare Stoffe mit ausnehmender Heftigkeit oxydiert und, auf O_3 berechnet, mehr wirksamen O enthält, als mit reinem O erhalten werden kann. Die Isolierung der Verb. gelang nicht. BERTHELOT (*Compt. rend.* **88**, 50; *Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, 142; *J. B.* **1879**, 194).

In CO_2 enthält ein Ion bei hohem Drucke wahrscheinlich ebenso viele Mol. wie in Luft. O. W. RICHARDSON (*Phil. Mag.* [6] **10**, 242; *C.-B.* **1905** II, 596). — Erzeugung von Ionen durch Zusammenstoß und Funkenpotentiale in CO_2 und Stickstoff: H. E. HURST (*Phil. Mag.* [6] **11**, 535; *C.-B.* **1906** I, 1523). — Kathodengefälle: G. GEHLHOFF (*Ann. Phys.* [4] **24**, (1907) 553; *C.-B.* **1908** I, 202).

Dielektrizitätskonstante: $\sqrt{D}$. : 1.000473, L. BOLTZMANN (*Ber. Wien. Akad.* [II] **69**, 795; *J. B.* **1874**, 143), 1.00114, W. E. AYRTON u. J. PERRY (*Proc. Roy. Soc.* **27**, 238; *J. B.* **1878**, 147), 1.000492. J. KLEMENČIČ (*Ber. Wien. Akad.* [II] **91**, 712; *J. B.* **1885**, 227). S. a. F. LINDE (*Dissert., München* **1895**).
Verhalten bei der Elektrolyse, s. Abschnitt M, f).

o) *Kritische Daten.* 1. Kritische Temp.: 30.92°, ANDREWS (*Pogg. Ergänzungsband* **5**, (1871) 64; *Phil. Mag.* [4] **39**, 150; *Chem. N.* **21**, 101 u. 111; *J. Chem. Soc.* [2] **8**, 74; *Ber.* **3**, 481; *J. B.* **1870**, 27); 31.9°, J. DEWAR (*Chem. N.* **51**, 27; *J. B.* **1885**, 60); 31.35°. E. H. AMAGAT (*Compt. rend.* **114**, 1093; *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 539); D. BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, 1415; *C.-B.* **1898** II, 248). S. a. J. JAMIN (*Compt. rend.* **96**, 1448; **97**, 10; *J. B.* **1883**, 73); W. RAMSAY (*Phil. Mag.* [5] **16**, (1880) 118; *Compt. rend.* **97**, (1883) 448; *J. B.* **1883**, 73); GWILYM OWEN u. A. L. HUGHES (*Phil. Mag.* [6] **14**, 528; *C.-B.* **1907** II, 1579).

2. Druck bei der kritischen Temp. von 30.92°: 77.0 Atm., ANDREWS, von 31.9°: 77.0 Atm., J. DEWAR, von 31.35°: 72.9 Atm. E. H. AMAGAT. — Setzt man CO_2 bei 35.5° dem Drucke von 108 Atm. aus, so wird sein Vol. zu $\frac{1}{430}$ desjenigen, das es bei Atmosphärendruck einnimmt,; es erleidet dabei eine regelmäßige, ununterbrochene Kontraktion und ist durchaus gleichförmig geblieben. Erniedrigt man jetzt die Temp. bis unter 31°, so wird das Gas plötzlich flüssig, ohne plötzliche Veränderung des Vol. oder irgend eine abrupte Entw. von Wärme. Es wird bei 13.1° unter 48.89 Atm.

verflüssigt. ANDREWS. Es ist möglich, eine Mischung von 1 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft bei 0° einem Drucke von über 400 Atm. auszusetzen, ohne daß sich das Aussehen des Röhreninhalts ändert. Durch Zusammendrücken einer Mischung von 5 Vol. CO_2 und 1 Vol. Luft verflüssigt sich das CO_2 leicht. Bringt man den Druck auf 150 bis 200 Atm., so wird der bisher konkave Meniskus der Fl. flach, weniger ausgeprägt und vermischt sich stufenweise; endlich verschwindet die Fl. ganz. Die Röhre erscheint von einer gleichartigen Materie erfüllt, welche weiterhin wie eine Fl. jedem Drucke widersteht. Bei nunmehriger langsamer Verminderung des Druckes beobachtet man bei einem konstanten Drucke für bestimmte Tempp. ein plötzliches Erscheinen der Fl. Ein dicker Nebel entwickelt sich, verschwindet in einem Nu und bezeichnet das Niveau der wieder erscheinenden Fl. Das fl. CO_2 erscheint wieder bei:

Atm.	132	124	120	113	110
t°	+5.5	10	13	18	19.

Bei über 350 Atm. verflüssigt sich CO_2 nicht bei 21°. L. CAILLETET (*Compt. rend.* **90**, 210; *J. B.* **1880**, 45). Kritischer Punkt in Gemischen von CO_2 und HCl nach G. ANSDELL (*Proc. Roy. Soc.* **34**, 113; *J. B.* **1882**, 110):

%CO_2	17.18	19.37	25.48	42.44	45.67	74.18	82.14
Kritischer Punkt	47.2°	45.5°	45.1°	39.5°	38.0°	33.5°	32.4°
Atm.	92.21	80.52		80.28	81.35	77.69	77.23.

D. bei der kritischen Temp. 31.35°: 0.464. E. H. AMAGAT.

π) *Löslichkeit, Absorption und Okklusion.* — L. in Wasser (Näheres s. S. 646); in Alkohol (Näheres s. S. 652).

Löslichkeit in HNO_3 nach G. GEFFCKEN (*Z. physik. Chem.* **49**, 273; *C.-B.* **1904** II, 1087):

m	0.472	0.475	0.557	0.704	1.382	1.387	1.860	2.519	2.539
λ_{25^0}	0.8382	0.8366	0.8387	0.8447	0.8620	0.8622	0.8752	0.8839	0.8865
λ_{15^0}	1.073	1.075	1.069	1.080	1.093	1.093	1.105	1.109	1.111

1 Vol. konz. H_2SO_4 absorbiert bei 16° bis zu 0.76 Vol., 1 Vol. rauchende H_2SO_4 1.25 Vol. Aus der Lsg. in H_2SO_4 kann CO_2 selbst bei über 100° nicht vollständig wieder ausgetrieben werden. W. B. u. R. E. ROGERS (*Ed. Monthly Journ.*, Febr. **1848**; *Chem. Gaz.* **1848**, 113; *J. B.* **1847/48**, 334). Es findet keine erhebliche Absorption durch konz. H_2SO_4 statt. NOAD (*Chem. Gaz.* **1848**, 67; *J. B.* **1847/48**, 334).

Löslichkeit in $\frac{H_2SO_4}{2}$ nach G. GEFFCKEN:

m	0.512	0.517	0.995	1.039	1.067	1.956	2.088	3.790	3.800
λ_{25^0}	0.7923	0.7936	0.7693	0.7685	0.7672	0.7302	0.7273	0.6736	0.6747
λ_{15^0}	1.016	1.016	0.9772	0.9775	0.9756	0.9175	0.9143	0.8354	0.8385

Löslichkeit in HCl nach G. GEFFCKEN:

m	0.499	0.511	1.212	1.249	2.080	2.180
λ_{25^0}	0.8047	0.8074	0.7973	0.7984	0.7951	0.7951
λ_{15^0}	1.041	1.042	1.020	1.023	0.9864	1.009

Löslichkeit in KNO_3, KCl, KBr, KJ, RbCl, CsCl nach G. GEFFCKEN:

	KNO_3					KCl			
m	0.536	0.537	1.022	1.033	m	0.423	0.432	1.045	1.058
λ_{25^0}	0.7832	0.7818	0.7452	0.7447	λ_{25^0}	0.7695	0.7667	0.6920	0.6961
λ_{15^0}	1.002	0.9997	0.9439	0.9421	λ_{15^0}	0.9892	0.9865	0.8875	0.8910
	KBr					KJ			
m	0.550	0.565	1.056	1.064	m	0.559	0.573	1.043	1.119
λ_{25^0}	0.7621	0.7619	0.7030	0.7068	λ_{25^0}	0.7678	0.7676	0.7236	0.7166
λ_{15^0}	0.9783	0.9766	0.9100	0.9065	λ_{15^0}	0.9809	0.9835	0.9144	0.9090
	RbCl					CsCl			
m	0.479	0.481	1.007	1.012	m	0.552	0.554		
λ_{25^0}	0.7705	0.7698	0.7190	0.7157	λ_{25^0}	0.7771	0.7769		
λ_{15^0}	0.9908	0.9910	0.9210	0.9200	λ_{15^0}	1.001	0.9995		

Das Gas löst sich leichter, wenn das W. etwas NaCl enthält. H. MÜLLER (*Ber.* **3**, (1870) 40). Die Absorbierbarkeit des CO_2 in einer 15%ig. Lsg. von NaCl ist nur halb so groß wie in W.; die Absorbierbarkeit in einer Lsg. von Natriumphosphat nimmt mit dem Gehalte an letzterem sehr schnell zu. Für diese Salzlösungen wie auch für die Lsg. von Na_2CO_3 scheint sich der Absorptionskoeffizient des CO_2 aus dem Prod. aus einem konstanten Koeffizienten in den Salzgehalt der Lsg. und aus dem Absorptionskoeffizienten für reines W. zusammenzusetzen. FERNET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **47**, 360; *C.-B.* **1856**, 860; *J. B.* **1856**, 263). Eine wss. Lsg. von Na_2HPO_4 nimmt unter gleichen Umständen viel schneller und viel mehr CO_2 auf als reines W. oder eine Lsg. von NaCl und gibt es schwieriger ab als diese. PAGENSTECHER (*Repert.* [2] **22**, (1840) 318). S. a. BERZELIUS (*Berz. J. B.* **21**, (1840) 124); MARCHAND (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 321); LIEBIG (*Ann.* **62**, (1847) 349). — Bei gleich bleibender Temp. und Konz. ist die von dem Vol. h der Lsg. bei dem Drucke P aufgenommene Menge A von CO_2 eine lineare Funktion des Druckes, darstellbar durch: $A = (x + \alpha \times P) \times h$ (α = Absorptionskoeffizient, x = das bei der Einheit des Druckes gemessene Vol. des chemisch gebundenen CO_2). R. HEIDENHAIN u. L. MEYER (*Ann. Suppl.* **2**, (1862/63) 157; *C.-B.* **1863**, 905; *J. B.* **1863**, 92). Nach ihrem Verhalten gegen CO_2 sind die Natriumsalze in zwei Gruppen zu teilen. Die der ersten, z. B. NaCl, verhalten sich gegen CO_2 indifferent, die der zweiten, z. B. Na_2CO_3, Na_2HPO_4, sowie das neutrale Borat, Citrat und Oxalat, binden CO_2 chemisch. Bei indifferenten Salzen nimmt mit zunehmender Konz. die Lsg. des Gases ab, und die Absorption folgt überhaupt dem DALTON'schen Gesetze. Im anderen Falle wächst die absorbierte Menge mit zunehmender Konz. der Lsg. Eine Abweichung vom DALTON'schen Gesetze findet darin statt, daß die Größe langsamer wächst als der Druck. SETSCHENOW (*Ber.* 8, 694; *J. B.* **1875**, 184; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 821; *J. B.* **1886**, 111; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, 79; *J. B.* **1887**, 111). — Relative Löslichkeitserniedrigungen in NaCl, nach den Verss. von BOHR (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 502) berechnet von G. GEFFCKEN:

t⁰	1.17-n. NaCl	3.41-n. NaCl	t⁰	1.17-n. NaCl	3.41-n. NaCl
0	28%	60.4%	35	22.3%	51.3%
5	28.1	59.5	40	21.9	50.4
10	26.7	57.8	45	22.7	50.9
15	25.9	56.6	50	23.2	50.7
20	24.4	55.2	55	22.6	49.8
25	23.2	53.6	60		49.0
30	22.3	52.0			

Löslichkeit von CO_2 graphisch interpoliert nach G. GEFFCKEN:

	In H_2O: $\lambda_{25^0} = 0.8255$					$\lambda_{15^0} = 1.070$				
	t = 25⁰					t = 15⁰				
m =	0.5	1	2	3	4	0.5	1	2	3	4
HNO_3	0.840	0.853	0.877			1.078	1.086	1.100		
HCl	0.806	0.799	0.795			1.043	1.028	1.000		
$\frac{H_2SO_4}{2}$	0.794	0.770	0.730	0.698	0.667	1.018	0.978	0.917	0.870	0.828
CsCl	0.781					1.006				
KNO_3	0.784	0.747				1.005	0.946			
KJ	0.775	0.727				0.992	0.923			
RbCl	0.769	0.788				0.989	0.921			
KBr	0.768	0.713				0.986	0.914			
KCl	0.759	0.700				0.976	0.897			

Relative äqu. Löslichkeitserniedrigungen von CO_2 bei 25° und 15° nach G. GEFFCKEN:

	t = 25°					t = 15°				
m	0.5	1	2	3	4	0.5	1	2	3	4
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
HNO_3	—4	—4	—3			—1.5	—1.5	—1.4		
HCl	+4.8	+3.3	+1.9			+5.1	+3.9	+3.3		
$\frac{H_2SO_4}{2}$	7.9	6.8	5.8	5.2	4.8	9.7	8.6	7.2	6.2	5.7
CsCl	10.9					12.0				
KNO_3	10.2	9.6				12.2	11.7			
KJ	12.3	12.0				14.6	13.7			
RbCl	13.8	13.1				15.1	13.9			
KBr	14.1	13.7				15.7	14.6			
KCl	16.2	15.2				17.6	16.2			

Die Reihenfolge der Größe der Löslichkeitsbeeinflussung ist nach G. GEFFCKEN: HNO_3, HCl, $\frac{H_2SO_4}{2}$, CsCl, KNO_3, KJ, RbCl, KBr, KCl, NaCl. Die Lsgg. von Alaun, $MgSO_4,7H_2O$ und $ZnSO_4,7H_2O$ sind gegen CO_2 in absorptiometrischer Hinsicht äquivalent, wenn sie gleiche % Kristallwasser enthalten. SETSCHENOW (*Ber.* **6**, 1461; *J. B.* **1873**, 242). CO_2 wird durch Lsgg. von $CaSO_4$ etwas mehr als durch W., aber nach dem nämlichen Gesetze der Veränderlichkeit mit Temp. und Druck absorbiert. Lsgg. von $MgSO_4$ unterscheiden sich wenig von W. bei geringer Zeitdauer der Einw.; bleiben dagegen CO_2 und Lsg. beträchtliche Zeit miteinander in Berührung, so wird der Unterschied der Koeffizienten in W. und Salz-Lsg. sehr merklich, indem der letztere für höhere Drucke kleiner und für niedrigere Drucke größer ist als derjenige in Wasser. J. Y. BUCHANAN (*Proc. Roy. Soc.* **22**, 192 u. 483; *J. B.* **1874**, 43). — Allgemeines über die Absorption von CO_2 durch Salzlösungen: SETSCHENOW (*J. russ. phys. Ges.* **20** I, 181; *C.-B.* **1889** I, 833; *Z. physik. Chem.* **4**, 117; *Ber.* **22**, *Ref.* 530; *C.-B.* **1889** II, 435; *Ann. Chim. Phys.* [6] **25**, 226; *Ber.* **25**, *Ref.* 270; *C.-B.* **1892** I, 773); A. CHRISTOW (*Z. physik. Chem.* **53**, 321; *C.-B.* **1905** II, 1419).

Löslichkeit in kolloidalen Lsgg. von As_2S_3 nach G. GEFFCKEN:

g As_2S_3 im l	40.5	40.2	in Wasser
λ_{25^0}	0.8116	0.8119	0.8255.

Aus der D. der kolloidalen Lsg. wurde berechnet, daß die Lösefähigkeit des in demselben enthaltenen W. praktisch nicht verändert war. — Von kolloidalem $Fe(OH)_3$ (Gehalt 47.6 g im l) wurden nach ungefähr 15 bis 20 Min. etwa 10% CO_2 mehr absorbiert als von reinem W. Die Absorption ging dann aber noch immer, langsamer werdend, weiter und ergab nach ungefähr 26 Stunden, als die Absorption nahezu ihr Ende erreicht zu haben schien, $l = 0.928$, bzw. $l = 0.914$, d. h. ungefähr 12% höher als in reinem W. Durch Kochen kann das CO_2 aus der Lsg. vollständig entfernt werden. G. GEFFCKEN.

Die Löslichkeit von CO_2 in CS_2 wächst annähernd proportional mit dem Drucke; bei niederen Tempp. ist die Absorption größer und bei höheren Tempp. geringer als das DALTON'sche Gesetz fordert. WOUKOLOFF (*Compt. rend.* **108**, 674; *Ber.* **22**, *Ref.* 286; *C.-B.* **1889** I, 660). Löslichkeit in CS_2 nach WOUKOLOFF:

t°	Druck des CO_2 mit dem wahrscheinlichen Fehler	Menge des gelösten CO_2 mit dem wahrscheinlichen Fehler	Verhältnis $P:P_1$ und $A:A_1$ mit dem wahrscheinlichen Fehler
20.53	410.25 + (1.5)	0.67281 — (0.00029)	$P:P_1 = 4.057 + (0.001)$
20.59	101.11 ± (0.2)	0.16723 + (0.00002)	$A:A_1 = 4.023 + (0.001)$
13.04	478.05 — (0.78)	0.84427 + (0.00018)	$P:P_1 = 2.442 + (0.011)$
13.04	918.50 + (1.5)	0.33244 — (0.00023)	$A:A_1 = 2.540 — (0.002)$
7.08	452.93 — (0.2)	0.84818 — (0.00029)	$P:P_1 = 2.442 + (0.008)$
7.10	185.50 — (0.7)	0.33395 — (0.00013)	$A:A_1 = 2.540 + (0.002)$

— Reines CO_2 folgt bei der Lsg. in $CHCl_3$ bei 13° nicht ganz streng dem DALTON'schen Gesetze, sondern wird etwas mehr absorbiert. Die Abweichungen sind aber sehr gering. WOUKOLOFF (*Compt. rend.* **109**, 62; *Ber.* **22**, *Ref.* 527; *C.-B.* **1889** II, 355). Löslichkeit (P = Druck in mm; A = Lösungskoeffizient; $S = \frac{A}{P} : \frac{A_0}{P}$) in $CHCl_3$ bei 13° nach WOUKOLOFF:

P	A	S	P	A	S	P	A	S
36.57	0.20376	1	293.15	1.6847	1.0314	552.13	3.17998	1.0337
73.22	0.40927	1.0032	330.1	1.89917	1.0325	589.2	3.39003	1.0326
109.62	0.92016	1.0153	367.64	2.1156	1.0328	625.29	3.6006	1.0335
144.93	0.83034	1.0282	404.4	2.33103	1.0345	660.9	3,81068	1.0348
182.75	1.0449	1.0261	441.95	2.54486	1.0335	694.98	4.01633	1.0372
218.95	1.25608	1.0296	479.29	2.785	1.0327	730.31	4.22446	1.0382
255.48	1.4675	1.0309	515.39	2.96986	1.0342	762	4.43757	1.045

— L. in Anilin. M. LOEB (*J. Chem. Soc.* **53**, 812; *J. B.* **1888**, 2521). — Mischbarkeit von CO_2 und Diphenylamin: E. H. BÜCHNER (*Z. physik. Chem.* **56**, 257; *C.-B.* **1906** II, 1030). — Absorptionsdilatationskoeffizienten δ nach K. ÅNGSTRÖM (*Wied. Ann.* **33**, 223; *J. B.* **1888**, 204) in verschiedenen Fll.:

für	$CHCl_3$	$C_6H_5.NO_2$	H_2O	C_6H_6	CH_3OH	C_2H_5OH	Äther
δ	0.00188	0.00168	0.00130	0.00200	0.00184	0.00185	0.00200

— Absorptionskoeffizient für Petroleum: 1.17 (bei 20°), 1.31 (bei 10°). ST. GNIEWASZ u. AL. WALFISZ (*Z. physik. Chem.* **1**, 70; *J. B.* **1887**, 100). — Absorptionskoeffizient für Blut: 1.15. L. MEYER (*Pogg.* **102**, 299; *C.-B.* **1857**, 578; *J. B.* **1857**, 549). S. a. SETSCHENOFF (*Ber.* **10**, 972; *J. B.* **1877**, 986; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, 370; *Ber.* **11**, 417; *J. B.* **1878**, 996; *Ber.* **12**, 855 u. 1705; *J. B.* **1879**, 961). — Absorption durch Bier: TH. LANGER (*Amerik. Bierbr.* **24**, 416; *C.-B.* **1892** I, 249; *Z. ges. Brauw.* **27**, 307; *C.-B.* **1904** I, 1583); O. MOHR (*Wchschr. Brau.* **21**, 363; *C.-B.* **1904** II, 840).

Kryoskopische Untersuchungen über Lsgg. von CO_2 in W., H.COOH, CH_3.COOH, C_6H_6, $C_6H_5.NO_2$, Acetophenon, C_6H_5.OH, p-Xylol, $C_2H_4Br_2$ und Bromoform: P. FALCIOLA (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 324; *C.-B.* **1908** II, 1802).

Wird durch verschiedene Arten von Kohle, besonders durch Holzkohle absorbiert. FAVRE u. SILBERMANN (*Compt. rend.* **29**, 449; *Ann.* **72**, 209; *J. B.* **1849**, 27; *Instit.* **18**, (1850) 43); P. A. FAVRE (*Compt. rend.* **39**, 729; *Instit.* **22**, 367; *Ann.* **92**, 194; *J. B.* **1854**, 28); J. HUNTER (*Phil. Mag.* [4] **25**, 364; *C.-B.* **1863**, 716; *J. B.* **1863**, 90). Vgl. a. MORRIS W. TRAVERS (*Proc. Roy. Soc.* [A] **78**, 9; *C.-B.* **1906** II, 655). 1 Vol. unter Hg gelöschte, aus Kokosnuß gewonnene und von allen untersuchten Arten am meisten wirksame Holzkohle absorbiert bei gewöhnlicher Temp. 67.7 Vol. CO_2 (reduziert auf 0° und 760 mm). J. HUNTER (*Phil. Mag.* [4] **29**, 116; *J. B.* **1865**, 44). 1 Vol. Kokosnußkohle absorbiert bei 126.5° (Mittel der Tempp. zu Anfang und Ende der Verss.) 16.6 Vol. CO_2 bei einem Anfangsdrucke von 683.0 mm und einem Enddrucke von 686.9 mm. HUNTER (*Chem. Soc. Quart. J.* [2] **3**, 285; *J. B.* **1865**, 45). Absorption durch Kokosnußkohle bei 0° nach J. HUNTER (*J. Chem. Soc.* [2] **9**, 76; *Ber.* **4**, 281; *J. B.* **1871**, 56):

Druck in mm	760.0	927.9	1014.6	1100.2	1412.8	1625.6	1912.9	2324.1	2960.2	3793.2
Vol.	73.2	84.0	85.5	87.3	91.6	95.5	100.4	108.0	113.0	132.4.

Pfaffenhutholzkohle absorbiert nach P. CHAPPUIS (*Wied. Ann.* **12**, 161; *J. B.* **1881**, 66):

t°	0	14.94	25.05	36.06	44.41	54.63	62.59	70.92
ccm CO_2	1156.59	940.25	800.77	665.31	574.40	477.89	411.97	347.73.

15 ccm Buchsbaumkohle absorbieren nach H. Kayser (*Wied. Ann.* **12**, 526; *J. B.* **1881**, 67) von bei 0^0 und 760 mm genommenem CO_2:

Druck:	100	200	300	400	500	600	700 mm
Vol. CO_2:	80	130	160	190	210	230	250.

22.5 g Fichtenkohle absorbieren bei 19^0 nach E. W. R. Pfeiffer (*Dissert., Erlangen* **1882**; *Wied. Ann. Beibl.* **8**, 630; *J. B.* **1884**, 89):

Druck in cm	20	30	40	50	60	70
Vol. CO_2	290	420	510	590	660	710.

1 Vol. Holzkohle absorbiert 22.05 Vol. Kohlendioxyd, R. Angus Smith (*Chem. N.* **18**, 121; *J. B.* **1868**, 46); 22 Vol. R. A. Smith (*Chem. N.* **39**, 77; *Proc. Roy. Soc.* **28**, 322; *J. B.* **1879**, 71). Die durch Holzkohle kondensierte Menge wächst bei der gleichen Temp. schneller als der Druck bis ungefähr 300 mm, dann nahezu proportional. Wenn bei dem gleichen Drucke die Temp. von 0^0 bis 100^0 zunimmt, so nimmt zunächst die verdichtete Menge schneller ab; hierauf sind die Änderungen nahezu proportional derjenigen der Temp. 4 g Kohle absorbierten 240 ccm CO_2 bei 0^0 und 1700 mm, 100 ccm bei 0^0 und 300 mm. Die zur Sättigung erforderliche Zeit wächst mit dem Drucke bei der gleichen Temp.; sie nimmt ab, wenn die Temp. bei gleichem Drucke steigt. 2400 ccm wurden kondensiert bei 0^0 und 1800 mm in 1 Stunde 20 Min.; 109 ccm bei 0^0 und 300 mm in 1 Stunde 6 Min.; 87 ccm bei 100^0 und 749 mm in 10 Minuten. L. Joulin (*Compt. rend.* **90**, 741; *J. B.* **1880**, 66). Absorption von CO_2 durch Holzkohle nach P. Chappuis (*Wied. Ann.* **19**, 21; *J. B.* **1883**, 140):

g Kohle	Absorbiert ccm	Anfangsdruck mm	Enddruck mm	Wärmeentwicklung cal.	Für 1 ccm absorbieten Gases cal.
2.58	123.95	0	490.4	39.58	0.3194
„	21.07	490.4	833.5	6.40	0.3038
„	60.78	0	87.6	19.41	0.3194
„	56.01	87.6	381.5	17.45	0.3194
„	27.62	381.5	711.1	6.04	0.2187 (?)
„	58.27	0	82.2	18.14	0.3113
„	55.50	82.2	363.2	18.05	0.3252
„	22.94	363.2	659.8	7.22	0.3147

Thermische Effekte bei der Absorption durch Holzkohle: Favre u. Silbermann; P. A. Favre (*a. a. O.*; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 110). 1 ccm Holzkohle absorbiert bei 0^0: 30 ccm, bei -185^0 195 ccm eines Gemisches von CO und O; die Wärmeentwicklung beträgt dabei 34.5 cal. J. Dewar (*Compt. rend.* **139**, 261; *C.-B.* **1904** II, 638). — Vorlesungsvers. über die Absorption durch Holzkohle bei -78^0: J. Dewar (*Chem. N.* **94**, 173 u. 185; *C.-B.* **1906** II, 1676).

Frisch gepulverte Steinkohle absorbiert mäßig viel CO_2. J. Böhm (*Bot. Ztg.* **1883**, Nr. 32 bis 34; *J. B.* **1883**, 1389).

Silikate, Borate und Phosphate absorbieren CO_2 unter starkem Drucke. J. B. Hannay (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 407; *Chem. N.* **44**, 3; *Ber.* **14**, 2221; *J. B.* **1881**, 71).

Glas absorbiert CO_2 bei etwa 200^0 unter 200 Atm. reichlich und behält es beim Abkühlen unter Druck zurück. Bei schneller Erhöhung der Temp. bis zum F. des Glases bringt das plötzliche Entweichen des CO_2 das Glas zum Schäumen. Bei langsamer Erwärmung bis auf 300^0 wird CO_2 meistenteils ohne sichtbare Wrkg. abgegeben. J. B. Hannay. S. a. H. Kayser (*Wied. Ann.* **14**, 450; *J. B.* **1881**, 68); A. Berliner (*Wied. Ann.* **33**, 289; *J. B.* **1888**, 175). Adsorption durch Glas, Messingpulver und Eisenspäne nach H. Kayser (*Wied. Ann.* **15**, 624; *J. B.* **1882**, 58):

Eingelassenes Vol.	Druck in mm			
	Leeres Gefäß	Glaspulver	Messingpulver	Eisenspäne
20	152.0		153.0	153.5
40	310.0	302.5	304.5	306.5
60	460.0	452.8	455.5	457.0
80	607.0	603.5	605.6	607.0
100	758.5	753.4	756.0	757.5
120	908.0	903.4	904.0	910.5
140	1056.0	1054.5	1054.5	1059.0
160	1207.0	1204.0	1204.0	1208.0
180	1356.0	1352.0	1352.0	
200		1501.0		

Bei der Verdichtung von CO_2 an blanken, überaus zarten, äußerst fein gesponnenen, bei 20° getrockneten Glasfäden wird ein stationärer Zustand nicht einmal in mehreren Jahren erreicht. Während der dreijährigen Dauer der Verss. fand trotz der instantanen und allmählichen Druck- und Temperaturänderungen niemals eine bemerkbare Loslösung des an der Glasoberfläche verdichteten CO_2 statt. Plötzliche Änderungen des Quecksilberdruckes von 0.3521 auf 0.5696 m, von 0.5450 auf 0.7171 m, von 0.7168 auf 0.5355 m, von 0.4431 auf 0.5248 m lassen keine Veränderung im stetigen Verlaufe der Gasverdichtung erkennen. Zwischen +23° und —0.8° erfolgt mit steigender Temp. eine Beschleunigung, mit abnehmender eine Verzögerung der Gasverdichtung. Die (mit Einschluß der 0.005 qm betragenden inneren Oberfläche des Beobachtungsinstruments) 13.628 qm große Glasoberfläche hatte an CO_2 aufgenommen: nach Ablauf des ersten Jahres: 42.91 ccm von 0° und 0.76 m, des zweiten: 57.94 ccm, des dritten: 69.98 ccm. Es wurden mithin in drei Jahren 5.135 ccm von 0° und 760 mm auf 1 qm Glasoberfläche verdichtet. Dieses Resultat kann nicht durch eine Verdrängung des SiO_2 im Glase, sondern nur durch Adhäsions- bzw. kapillare Formwirkung erklärt werden. R. Bunsen (*Wied. Ann.* **20**, 545; *J. B.* **1883**, 76; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 407; *J. B.* **1884**, 94). Im einzelnen fand Bunsen:

Zeiten (Zeiteinheit 72 Stdn.)	Kondensierte Gasvolumina in reduzierten ccm	Temp.	Drucke (Einheit des Quecksilberdruckes: 5 mm)	Zeiten (Zeiteinheit 72 Stdn.)	Kondensierte Gasvolumina in reduzierten ccm	Temp.	Drucke (Einheit des Quecksilberdruckes: 5 mm)
0.000	0.000			56.63	39.36	13.5	109.34
0.331	3.351	14.3	85.96	59.21	39.51	11.3	109.00
1.053	6.654	13.5	83.28	60.88	39.98	11.2	143.42
2.464	10.247	13.5	80.00	62.85	40.17	9.6	142.88
4.173	12.407	10.3	78.28	65.94	40.53	8.5	143.30
5.689	13.977	12.3	77.21	72.06	40.77	9.9	142.40
7.342	15.552	13.6	76.30	74.29	41.10	8.7	143.36
9.162	17.488	15.8	75.30	76.63	41.34	8.4	143.36
11.14	19.268	16.8	74.14	78.70	41.21	9.1	107.10
13.36	21.268	16.8	72.64	83.16	41.37	7.5	106.22
15.22	22.095	15.2	71.08	87.57	41.66	2.6	105.20
17.07	23.247	16.6	70.54	91.68	41.77	—0.8	103.94
19.87	24.823	19.2	69.56	96.49	41.83	5.9	105.12
23.29	26.815	19.8	68.10	103.9	42.07	5.7	105.50
26.65	28.56	19.8	66.30	114.7	42.44	9.1	105.90
29.81	30.08	23.00	65.70	127.8	43.33	13.2	106.60
32.42	31.46	20.8	64.10	139.4	45.16	20.7	107.28
35.54	32.65	18.4	70.42	149.0	48.32	21.7	105.58
39.03	33.96	18.7	113.92	162.9	52.53	18.1	101.50
42.64	35.47	21.1	113.44	172.0	54.02	14.5	100.14
46.31	36.85	20.4	112.70	180.7	54.66	9.1	98.36
51.43	38.45	15.7	110.64	192.5	55.42	10.2	98.36

Zeiten (Zeiteinheit 72 Stdn.)	Kondensierte Gasvolumina in reduzierten ccm	Temp.	Drucke (Einheit des Quecksilberdruckes: 5 mm)	Zeiten (Zeiteinheit 72 Stdn.)	Kondensierte Gasvolumina in reduzierten ccm	Temp.	Drucke (Einheit des Quecksilberdruckes: 5 mm)
204.6	56.20	5.5	97.02	340.5	68.64	5.1	87.44
215.4	56.68	4.6	96.80	348.8	69.01	7.6	88.36
225.7	56.84	10.0	97.14	356.8	69.34	14.0	88.92
235.1	57.37	9.9	96.22	363.4	69.87	18.9	88.94
245.7	58.10	14.4	96.98	369.1	70.26	22.3	89.96
256.5	59.63	17.8	96.84	371.1	70.99	21.8	89.42
269.3	61.85	19.5	95.46	373.1	71.44	20.2	88.72
281.1	64.25	18.6	93.62	375.4	71.96	18.7	88.46
292.0	65.96	14.9	91.64	377.7	72.26	22.6	88.88
302.6	66.92	12.3	90.32	379.7	72.84	25.0	88.62
314.5	67.58	6.5	88.20	381.7	73.52	23.3	104.96
322.9	67.83	7.8	88.64	382.7	73.85	21.6	104.36
332.3	68.25	4.7	87.74	383.4	73.99	18.3	104.04

Die Adsorption an Glas erreicht schon nach Stunden oder doch nach wenigen Tagen ihr Maximum. Temperaturerhöhung bringt die Adsorptionsfähigkeit zum Abnehmen oder Verschwinden. H. Kayser (*Wied. Ann.* **21**, 495; **23**, 416; *J. B.* **1884**, 94). Vgl. dagegen Bunsen (*Wied. Ann.* **22**, 145; *J. B.* **1884**, 94). Bei Verss. mit CO_2 enthaltender Luft zeigte es sich, daß nur durch ziemlich hohe Erwärmung mit Anwendung der Luftpumpe das gesamte Gas von dünnen Glasfäden abgetrieben werden kann und nicht durch die Vakuumpumpe allein. Auf einer derartigen Glasoberfläche von 1448 qcm hatten sich bei 15° und 760 mm 0.45 ccm trockenes Gas angesammelt, die aus 8.24% CO_2 und im übrigen aus Luft bestanden. Nach einem zweiten Vers. hatten sich an 3527 qcm 0.41 ccm Glas verdichtet, welches aber 78.6% CO_2 enthielt. J. T. Bottomley (*Proc. Roy. Soc.* **38**, 158; *Chem. N.* **51**, 85; *J. B.* **1885**, 62). An vollkommen trockenen Glasfäden findet so gut wie keine Verdichtung von CO_2 statt, dagegen bei Einführung einer selbst sehr geringen Menge von Feuchtigkeit, und zwar um so mehr, je höher die Temp. steigt, d. h. je mehr der Kapillardruck wächst. Es wurde bei weiteren Verss. gef.:

Nr.	Zeit T in Tagen	Verdichtetes Vol. bis zu T in ccm bei 0° und 760 mm	Geschwindigkeit der Gasverdichtung	Temperatur in °	Druck in m Hg	Nr.	Zeit T in Tagen	Verdichtetes Vol. bis zu T in ccm bei 0° und 760 mm	Geschwindigkeit der Gasverdichtung	Temperatur in °	Druck in m Hg
1	0.000	0.00		23.6	0.7126	18	13.612	45.36	0.70	19.2	0.5941
2	0.823	0.00		22.8	0.7394	19	14.612	45.77	0.41	20.2	0.5941
3	1.823	−0.14		23.9	0.7420	20	15.612	46.16	0.39	21.3	0.5941
4	2.823	+0.03		25.2	0.7412	21	16.695	46.42	0.24	21.8	0.5941
5	3.823	−0.09		24.3	0.6338	22	17.602	46.71	0.32	21.6	0.5921
6	4.776	−0.03		25.1	0.5858	23	18.602	46.94	0.23	22.2	0.5916
7	5.772	−0.06		24.0	0.5857	24	19.602	47.24	0.30	22.3	0.5899
8	6.772	+0.03		24.7	0.5890	25	20.602	47.27	0.03	22.3	0.5897
9	7.687	23.80	26.27	18.7	0.4924	26	21.727	47.34	0.06	22.7	0.5898
10	8.012	28.73	14.76	19.2	0.4751	27	22.592	47.46	0.14	21.9	0.5883
11	8.553	33.99	9.72	18.3	0.4480	28	23.592	47.42	−0.04	22.8	0.5890
12	9.095	37.65	6.75	19.0	0.4312	29	24.592	47.71	0.29	23.3	0.5881
13	9.595	39.30	3.30	18.3	0.4224	30	26.592	47.88	0.09	22.4	0.5871
14	10.032	40.58	3.00	19.2	0.6187	31	27.592	48.06	0.18	21.0	0.5867
15	10.612	41.78	2.03	18.6	0.6082	32	28.592	48.10	0.04	20.7	0.5854
16	11.612	43.77	1.99	17.8	0.6021	33	29.592	48.15	0.05	20.6	0.5839
17	12.612	44.66	0.89	18.6	0.5981	34	30.592	48.16	0.01	20.8	0.5832

Nr.	Zeit T in Tagen	Verdichtetes Vol. bis zu T in ccm bei 0° und 760 mm	Geschwindigkeit der Gasverdichtung	Temperatur in °	Druck in m Hg
35	31.592	48.30	0.14	20.4	0.5821
36	32.592	48.32	0.02	18.6	0.5823
37	33.592	48.42	0.10	17.8	0.5821
38	34.592	48.44	0.02	19.1	0.5831
39	35.592	48.51	0.07	19.1	0.5840
40	36.696	48.50	—0.01	19.4	0.5823
41	37.696	48.57	0.07	19.4	0.5777
42	38.696	48.48	—0.09	18.3	0.5789
43	39.561	48.73	0.29	13.3	0.5755
44	40.712	48.62	—0.09	16.6	0.5768
45	41.792	48.77	0.15	16.8	0.5796
46	42.658	48.77	0.00	17.2	0.5774
47	43.658	48.73	—0.04	18.3	0.5790
48	44.481	48.66	—0.08	21.3	0.5812
49	45.481	48.68	0.02	22.2	0.5757
50	45.898	48.63	—0.12	26.1	0.5796
51	45.981	48.60	—0.36	26.3	0.5796
52	46.481	48.67	0.14	17.4	0.5731
53	46.648	48.62	—0.31	19.4	0.5777
54	47.596	48.73	—0.01	17.4	0.5800
55	48.596	48.82	0.09	17.2	0.5781
56	49.596	48.73	—0.09	16.8	0.5822
57	50.502	48.73	0.00	16.4	0.5825
58	50.734	51.31	11.12	19.3	0.5649
59	52.317	60.78	5.98	18.4	0.5332
60	53.442	65.20	3.93	19.0	0.5136
61	54.692	67.97	2.22	18.5	0.4973
62	55.400	68.82	1.20	18.5	0.4972
63	56.400	69.63	0.81	17.6	0.4935

(Bei den Versuchen 1 bis 8 waren die Glasfäden (im Gew. von 49.4527 g = einer Oberfläche von 4.6733 qm) vollständig (bei 505°) ausgetrocknet. Nach der achten Beobachtung wurde jedoch in die Barometerröhre, innerhalb welcher die Gasabsorption stattfand, 0.0226 g W. eingeführt, welches die Wände der Röhre zunächst mit Tröpfchen bedeckte, sich dann aber sehr bald, nach 24 Stunden vollständig an die Glasfäden anlagerte.) Bei Ggw. von Feuchtigkeit hatten sich innerhalb 22 Stunden schon 23.8 ccm CO_2 verdichtet, sodaß die mittlere Geschwindigkeit der Verdichtung 26.27 ccm betrug. Letztere nahm dann ganz erheblich ab, sodaß sie nach Verlauf von weiteren 28 Tagen bis auf ein Minimum gesunken war. Nach vollendeter Adsorption bestand die Schicht, welche die Fäden bedeckte, aus 80.9% CO_2 und 19.1% H_2O (s. a. Hydrat $2(CO_2),H_2O$, S. 651). Wurden die Fäden, welche 94 Tage der Adsorption ausgesetzt waren, bis auf nahezu 100° erhitzt, dann abgekühlt und hierauf wieder der Adsorption überlassen, so stieg die Verdichtungsgeschwindigkeit auf das 82fache der vorhergehenden. Im einzelnen zeigte sich folgendes: von den 83.72 ccm, welche vor dem Erhitzen adsorbiert waren, fanden sich nach dem Erhitzen nur noch 67.87 ccm vor, aber schon nach Verlauf von fünf Stunden war die Adsorption auf 70.28 ccm gestiegen (Verdichtungsgeschwindigkeit 56.33). Die weitere Verdichtung erfolgte so schnell, daß nach 16 Stunden schon der vor dem Erhitzen vorhandene Stand der Barometerhöhe wieder erreicht war. Wurden endlich die Fäden allmählich einer Temp. von 467° ausgesetzt, einer Temp. also, bei welcher die Dicke der Wasserschicht Null wird, so übten die auf die Weise eintretenden bedeutenden plötzlichen Änderungen des partialen und totalen Gasdruckes keinen bemerkbaren Einfluß auf die in der kapillaren Wasserschicht aus- und eintretenden Gase aus. Daß dies wirklich der Fall sein kann, liegt lediglich daran, daß, wenn auch der Druck, unter dem die feuchte Gasmasse steht, erheblich wächst, dennoch der Kapillardruck, der an der Oberfläche der Wasserschicht herrscht und hunderte von Atm. beträgt, jenen immer bei weitem überragt. Es kann also eine Verstärkung des Gesamtdruckes, dessen Größe innerhalb einer Atm. schwankt, so gut wie keinen Einfluß auf das adsorbierte Gasvolumen haben. R. Bunsen (*Wied. Ann.* **24**, 321; *Ber.* **18**, *Ref.* 249; *J. B.* **1885**, 62). S. a. L. Pfaundler (*Wied. Ann.* **24**, 493; *Ber.* **18**, *Ref.* 253; *J. B.* **1885**, 67); O. Schumann (*Wied. Ann.* **27**, 91; *J. B.* **1886**, 85). — Da CO_2 unter hohem Druck Glas, wahrscheinlich infolge B. von $NaHCO_3$, angreift (s. S. 666), so würde sich die Adsorption auf diese Weise leicht erklären lassen. Indessen zeigten Berechnungen, daß das CO_2 nicht nur chemisch, sondern auch auf andere Weise absorbiert wird. R. Bunsen (*Wied. Ann.* **29**, 161; *Phil. Mag.* [5] **22**, 530; *J. B.* **1886**, 158). An blanken Glasflächen findet

bei Abwesenheit von W. keine Kondensation oder Adsorption von CO_2 statt, auch dann nicht, wenn sie durch Kochen an Alkali ärmer geworden sind. Die bei Zutritt von Feuchtigkeit stattfindende Verdichtung von CO_2 ist an alkalireicher Oberfläche viel reichlicher und fester als an alkaliarmer. H. KRAUSE (*Wied. Ann.* **36**, 923; *Ber.* **22**, *Ref.* 218; *C.-B.* **1889** I, 497).

Wird durch Kautschuk absorbiert. Dies ist keine chemische Erscheinung, sondern ein rein physikalischer Vorgang. Die Verbreitungskonstante nimmt mit der Temp. zu. S. v. WROBLEWSKI (*Wied. Ann.* **8**, 29; *J. B.* **1879**, 72). Ein Stück schwachen Gummischlauchs von etwa 3 cm Länge und 4 bis 5 mm äußerem Durchmesser vermag etwa 0.2 ccm CO_2 zu absorbieren, das an der Luft vollständig wieder abgegeben wird. W. HEMPEL (*Ber.* **15**, 912; *J. B.* **1882**, 1258). — Grauer vulkanisierter Kautschuk absorbiert bei ungefähr —2° etwa sein gleiches Vol. CO_2. Der spez. Absorptionskoeffizient des Gases nimmt mit steigender Temp. ab. G. HÜFNER (*Wied. Ann.* **34**, 1; *J. B.* **1888**, 169). Absorptionskoeffizient für Hydrophanplatten nach G. HÜFNER (*Wied. Ann.* **16**, 253; *J. B.* **1882**, 86):

t°	4.5	7.1	7.3	9.8	10.3	10.4	13.1
α	5.375	5.992	6.050	7.031	7.067	6.911	6.226

Mit HCl gereinigter und geglühter Sand absorbiert langsam Spuren von CO_2. Mischungen von Sand und Thon absorbieren im feuchten Zustande mehr CO_2 als trocken. Am Sonnenlichte verlieren die Gemische das absorbierte Gas, nehmen es aber im Schatten wieder auf. FR. SCHEERMESSER (*Viertelj. prakt. Pharm.* **20**, 570; *J. B.* **1871**, 1059). Wird durch den Ackerboden absorbiert und zurückgehalten. J. H. VAN DEN BROEK (*Ann.* **115**, 87; *C.-B.* **1860**, 896; *J. B.* **1860**, 698). S. a. NICKLÈS (*J. Pharm.* [3] **38**, 318; *J. B.* **1860**, 698).

Cu in Form von Spiralen okkludiert etwas CO_2 (auf 29 g Cu gef. 0.0055 bis 0.0196 g). G. NEUMANN (*Monatsh.* **13**, 40; *Ber.* **25**, 364; *C.-B.* **1892** I, 826). — Aus Oxyd reduziertes gefrittetes Ag nimmt 0.486 bis 0.545 Vol. CO_2, Au beim Glühen in CO_2 0.16 Vol. auf. GRAHAM (*Phil. Mag.* [4] **32**, 503; *J. B.* **1866**, 50).

b) *Physikalische Eigenschaften des flüssigen CO_2.* α) *Verschiedenes.* — Wasserhell, H. DAVY; FARADAY; äußerst dünnflüssig, NIEMANN (*Ann.* **1**, (1832) 35); farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit. L. CAILLETET (*Compt. rend.* **75**, 1271; *Ber.* **5**, 985; *J. B.* **1872**, 217); B. SCHWALBE (*Z. physik.-chem. Unterr.* **9**, 1; *C.-B.* **1896** I, 355). — Molekularattraktion: J. E. MILLS (*J. Phys. Chem.* **10**, 1; *C.-B.* **1906** I, 1310). — Die Ausdehnbarkeit von fl. CO_2 ist größer als bisher an irgendeinem anderen Stoffe, selbst an Gasen, beobachtet wurde. Das in einem verschlossenen Gefäße über fl. CO_2 bei 0° befindliche gasförmige CO_2 würde beim Verdichten $^1/_{12}$, das bei 30° $^1/_3$ seines Vol. an fl. CO_2 geben. NIEMANN. Zeigt eine sehr starke Ausdehnung. B. SCHWALBE. Der Ausdehnungskoeffizient beim Kp. : 0.002989 ist sehr annähernd fünfmal größer als der mittlere Ausdehnungskoeffizient von festem CO_2 zwischen dem Kp. und —188°. J. DEWAR (*Chem. N.* **85**, 277 u. 289; *C.-B.* **1902** II, 333). — Maximaltension der Dämpfe: P. BLASERNA (*Atti dei Linc.* [5] **2**, (1893) II, 365; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 109). — Ist in einem weit größeren Verhältnisse als alle anderen Fll. zusammendrückbar. NATTERER (*Ber. Wien. Akad.* **5**, (1850) 351; *J. B.* **1851**, 59). Wird durch einen Druck von 30 t auf 1 Quadratzoll auf $^1/_5$ seines Vol. komprimiert. C. A. PARSONS (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 532; *C.-B.* **1907** II, 1389). — Nach der Verflüssigung gibt CO_2 viel mehr dem Drucke nach als gewöhnliche Fll.; die Kompressibilität scheint mit steigendem Drucke abzunehmen. ANDREWS (*Millers Chem. Phys.* **1863**). Wahres Vol. nach E. ANDRÉEFF (*Ann.* **110**, 1; *Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, 317; *C.-B.* **1859**, 535; *J. B.* **1859**, 20):

t°	—10	±0°	+10	+20
V	0.9517	1.0000	1.0585	1.1457

Wenn ein System, das gasförmiges und fl. CO_2 nebeneinander enthält, zwischen 29.0° und 31.2° in einem CAILLETET'schen Apparat bestimmten mechanischen Erschütterungen ausgesetzt

wird, zeigt sich eine eigenartige Nebelbildung in beiden Phasen, dadurch, daß sich ganz kleine Blasen und Tröpfchen in der Fl. bzw. im Gase bilden. W. P. Bradley, A. W. Browne u. C. F. Hale (*Phys. Rev.* **19**, (1904) 258; *C.-B.* **1905** I, 27).

Bricht das Licht viel schwächer, H. Davy, Faraday, fast so stark, Niemann, ebenso stark, B. Schwalbe, wie Wasser. Brechungsindex: 1.196 bei 15°. L. Bleekrode (*Proc. Roy. Soc.* **37**, 339; *J. B.* **1884**, 284). — Schlechter Leiter der Elektrizität. Gore. L. Cailletet. — Wird im Kreise der Volta'schen Säule nicht zersetzt, Niemann; auch nicht durch starke Induktionsfunken; das Licht der Funken ist weiß und sehr hell. L. Cailletet. — DE.: F. Linde (*Dissert., München* **1895**).

β) *Spezifisches Gewicht.* —

D.	Bemerkungen	Beobachter
0.90	—20°	Thilorier.
0.83	0°	
0.60	+30°	
0.9470	0°	E. Andréeff.
0.863	15°	L. Bleekrode (*Proc. Roy. Soc.* **37**, 339; *J. B.* **1884**, 284).
1.057	—34°	L. Cailletet u. Mathias (*Compt. rend.* **102**, 1202; *J. B.* **1886**, 66).
0.910	—1.6°	
0.726	+22.2°	
0.63	—30°	B. Schwalbe.
0.8	—20°	
0.83	0°	

Zusammenhang zwischen D. und Viskosität für tropfbar fl. CO_2 mit einem Luftgehalte von 0.0018 Vol. nach E. Warburg u. L. v. Babo (*Ber. Berl. Akad.* **1882**, 509; *Phil. Mag.* [5] **14**, 51; *Wied. Ann.* **17**, 390; *J. B.* **1882**, 33):

t°	5	10	15	20	25	29
D.	0.922	0.895	0.864	0.827	0.783	
$\mu \times 10^6$	925	852	784	712	625	539

γ) *Thermisches.* — *Siedepunkt:* —77.92° (767.3 mm), —77.75°, —78.16° (die letztere Zahl ist als die richtigste zu betrachten), Regnault (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, 257; *Compt. rend.* **28**, 325; *Instit.* **17**, 90; *Pogg.* **77**, 99; *J. prakt. Chem.* **47**, 188; *J. B.* **1849**, 37); —78.2°. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [5] **14**, 442; *J. B.* **1878**, 36); —79°, Pouillet; P. Villard (*Compt. rend.* **120**, 1413; *Ber.* **28**, *Ref.* 608; *C.-B.* **1895** II, 282); —78.2°, B. Schwalbe; —78.32°, J. P. Kuenen u. W. G. Robson (*Phil. Mag.* [6] **3**, 622; *C.-B.* **1902** II, 90); 195° (bei 760 mm), 304° (absol.). H. Erdmann (*Chem. Ztg.* **31**, 1075; *C.-B.* **1907** II, 1891). — *Spez. Wärme:* 0.2164 (bei konstantem Drucke). B. Schwalbe. Die spez. Wärme steigt von 0° bis 25° von 0.246 auf etwa 0.3. Die spez. Wärme des gesättigten Dampfes ist bei 0°: 0.15, bei 25° etwa 0.20. Oberhalb 25° wird die Best. unzuverlässig. C. Dieterici (*Ann. Phys.* [4] **12**, 154; *C.-B.* **1903** II, 557). Das Verhältnis der spez. Wärmen nimmt mit steigendem Druck bei konstanter Temp. zu, mit steigender Temp. bei konstantem Drucke ab. E. H. Amagat (*Compt. rend.* **121**, (1895) 863; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 70). — *Erstarrungswärme:* 0.318, Favre (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1872) 250); 3128 cal. P. A. Favre (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, 209; *J. B.* **1874**, 111). — *Verdampfungswärme:* 56.2 Kal. (unter 1 Atm. Druck bei 0°), J. Chappuis (*Ann. Chim. Phys.* [6] **15**, 498; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 48); 50.75 Kal. bei 6.6°; nimmt ab, je mehr sich die Temp. dem kritischen Punkte nähert. B. Schwalbe. — Verdampfungswärme in der Nähe des kritischen Punktes nach E. Mathias (*Compt. rend.* **109**, 470; *Ber.* **22**, *Ref.* 628; *C.-B.* **1889** II, 786):

t°	Kal. gef.	Kal. ber.	t°	Kal. gef.	Kal. ber.
6.65	50.76	51.05	28.13	19.35	18.34
12.35	44.97	45.23	29.85	14.40	11.64
16.46	39.92	40.30	30.59	7.26	7.01
22.04	31.80	32.00	30.82	3.72	4.61
26.53	22.50	22.80			

Beim kritischen Punkte wird also die Verdampfungswärme Null. E. MATHIAS. Vgl. auch E. MATHIAS (*Compt. rend.* **140**, 1174; *C.-B.* **1905** I, 1627). — Latente Dampfwärme: Bei 0°: ber. 56.25 Kal., gef. 55.95 Kal., 57.48 Kal. J. CHAPPUIS (*Compt. rend.* **106**, 1007; *J. B.* **1888**, 311). — Innere Verdampfungswärme: C. DIETERICI (*Ann. Phys.* [4] **25**, 569; *C.-B.* **1908** I, 1249). — Temp. des Verschwindens des Meniskus: J. B. HANNAY (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 484; *J. B.* **1880**, 43). — Erhält man mit fl. CO_2 gefüllte Glasröhren lange Zeit auf gleichen in der Nähe des kritischen Punktes gelegenen Tempp., so zeigen sich bei Tempp. oberhalb derjenigen, bei welcher der Meniskus verschwindet, Brechungserscheinungen in der Nähe der Stelle des verschwundenen Meniskus, die auf den Mangel vollkommener Homogenität hindeuten. Bei höherer Temp. verschwinden auch die letzten Reste der Inhomogenität, und bei der Abkühlung treten sie wieder bei höherer Temp. ein als der Meniskus. Diese Erscheinungen erhalten sich stundenlang, wenn man für Konstanz der Temp. sorgt. Wird die vertikal gestellte Röhre wiederholt um eine horizontale Achse gedreht, so tritt unterhalb der Temp. des verschwindenden Meniskus Trübung des ganzen Röhreninhalts ein, ohne daß eine erneute B. einer unteren fl. und oberen gasförmigen Schicht (auch nach längerem ruhigen Verweilen der Röhre unterhalb 31°) erreicht wird. Andererseits wird der anscheinend homogene Röhreninhalt oberhalb der kritischen Temp. nach wiederholten Umdrehungen gleichmäßig blau und erst von etwa 31.7° an vergeht die blaue Färbung. Aber auch noch bei 32° zeigt sich beim Umdrehen der anscheinend ganz klaren homogenen Röhre eine perlende Bewegung im Inneren, die sich nach einiger Zeit beruhigt, dann unmerklich wird, bei erneuter Umdrehung wieder, aber schwächer, auftritt, und allmählich verschwindet. K. WESENDONCK (*Naturw. Rdsch.* **9**, 209; *C.-B.* **1894** I, 1109).

δ) *Löslichkeit; Verhalten als Lösungsmittel.* — Verhalten gegen W., s. S. 651; gegen A. und Ae., s. S. 653. — Petroleum löst etwa 5 oder 6 Vol.; die ersten verdichteten Anteile lösen sich dabei unter B. von zahlreichen Streifen. Mischt sich mit CS_2 nur in geringer Menge. L. CAILLETET. Das Lösungsvermögen von fl. CO_2 ist außerordentlich begrenzt. Es löst Campher, J (nur sparsam), wenig andere Stoffe in geringer Menge und keine Sauerstoffsalze; entzieht der Guttapercha den braunen Farbstoff. Gummi elasticum schwillt, wenn er einige Zeit mit fl. CO_2 in Berührung war, nach dem Herausnehmen stark auf, zieht sich dann wieder langsam zusammen und erscheint weiß. Ist in seinen allgemeinen Eigenschaften dem CS_2 einigermaßen analog, löst indessen fettige Substanzen viel schlechter. GORE. Löst nicht NaCl, Na_2SO_4 und $CaCl_2$, verwandelt K_2CO_3 in $KHCO_3$. Kalkspat oder Kreide werden nicht verändert. S und P sind unl. J löst sich etwas, indem die Fl. eine blaßviolette Farbe annimmt, etwa wie man sie durch Auflösen von 5 mg J in 10 ccm CS_2 erhält. Fette Öle lösen sich nur wenig, Talg wird an der Oberfläche gebleicht, indem er die fl. Öle verliert. Stearin und Paraffin werden nicht gelöst. L. CAILLETET. Vgl. a. VILLARD (*Ann. Chim. Phys.* [7] **10**, (1897) 387). Silikate sind in Ggw. von fl. CO_2 ziemlich l. in Wasser. DÖLTER (*N. Jahrb. Miner.* **1890** I, 118). Fl. CO_2 hat wie fl. Cyan [nicht wie andere kondensierte Gase, z. B. SO_2 und NH_3] ein sehr geringes Lösungsvermögen. Unl. sind: Halogenide ($CaCl_2$, $HgCl_2$, HgJ_2, NaCl, KBr, KJ); Sulfate ($CuSO_4$, $FeSO_4$); Nitrate ($AgNO_3$); Karbonate ($CaCO_3$, Na_2CO_3); Elemente (C, Si, Al, S, K, Na); $Hg(CN)_2$, As_2O_3, SiO_2, K_2SiFl_6, Ca_2P_3, HPO_3, Schwefelphosphor, Natriumphosphid und quaternäre Ammoniumsalze. Wl. sind: PCl_5, $AsBr_3$, $SbBr_3$, gewöhnlicher P, J, Br und Borsäure. Die Löslichkeit von J erreicht den Betrag von 5% nicht. Vollständige Mischbarkeit im fl. Zustande und eine Löslich-

keitslinie, die über ihre ganze Breite unter der kritischen Linie läuft, zeigt sich bei p-$C_6H_4Cl_2$, $CH_3.COOH$(?), Campher, CS_2, Pentan, Amylen, C_2H_2, C_6H_6 und p-Xylol. Die Löslichkeitslinie schneidet die kritische: es gibt eine kritische Temp. einer gesättigten Lsg. bei $C_{10}H_8$, Phenanthren, CHJ_3, p-$C_6H_4Br_2$, Borneol, substituierten Phenolen (außer $C_6H_4(OH)NO_2$), p-Chlor-(-Brom-)nitrobenzol, 1.2.3- und 1.3.2-Dichlornitrobenzol, Phtal- und Bernsteinsäureanhydrid, α-$C_{10}H_7.NH_2$, Harnstoff, Benzamid. Beschränkte Löslichkeit der Fll. findet sich bei AA. (s. S. 653), $CHBr_3$, Urethan, Thymol, o-$C_6H_4(OH)NO_2$, $C_6H_5.NO_2$, o-Bromnitrobenzol, sowie den oben nicht aufgeführten Mono- und Dichlornitrobenzolen. E. H. Büchner (*Z. physik. Chem.* **54**, 665; *C.-B.* **1906** I, 1239). — Kritische Temp. von Auflösungen von p-$C_6H_4Cl_2$, $CHBr_3$, p-$C_6H_4Br_2$, o-$C_6H_4Cl(NO_2)$, $C_{10}H_8$ und 1.3.5-$C_5H_3Cl_2(NO_2)$ in fl. Kohlendioxyd: E. H. Büchner (*Chem. Weekbl.* **2**, 691; *C.-B.* **1905** II, 1618).

Vorlesungsversuche: A. W. Hofmann (*Ber.* **15**, 2669; *J. B.* **1882**, 208); B. Schwalbe; C. Barus (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **2**, 1; *C.-B.* **1896** II, 525). — Explosion einer mit fl. CO_2 gefüllten Glasröhre: L. Pfaundler (*Wied. Ann.* **17**, 175; *Ber.* **15**, (1882) 2360).

c) *Physikalische Eigenschaften des festen* CO_2. α) *Verschiedenes.* — Erscheint meist als weiße flockige, dem Schnee ähnliche M. (*Kohlensäureschnee*) und ist wie dieser zusammendrückbar. Thilorier. Farblose, wie Eis durchsichtige M., welche beim Zerdrücken mit einem Glasstabe in kleine Würfel zerfällt. A. Loir u. Ch. Drion. — U. Mk. findet man an den Rändern drahtähnliche Kristalle, von welchen augenscheinlich unter rechtem Winkel Verzweigungen ausgehen, ähnlich den Gruppen kleiner Kristalle, welche in krist. Au, Fe oder NH_4Cl beobachtet werden. Die große Flüchtigkeit des CO_2 läßt die wahre Kristallform nicht erkennen. A. Liversidge (*Chem. N.* **71**, 152; **77**, 216; *Ber.* **28**, *Ref.* 838; *C.-B.* **1895** I, 870; **1898** II, 83). — Verschwindet an der freien Luft in einigen Minuten ohne jegliche Explosion und hinterläßt oft etwas aus der Luft verdichtetes W. Auf einer glatten Fläche mit dem Finger berührt, gleitet es schnell fort, wie von einem Gase getragen. Thilorier. — Metalle geben, mit festem CO_2 zusammengebracht, laute Töne. B. Schwalbe. Legt man ein Stück festes CO_2 auf Metall, das sich auf einem Resonanzboden befindet, so entsteht infolge des schnellen Verdampfens ein lauter Ton. Nimmt man ein mit einer Höhlung versehenes Stück von festem CO_2 und gießt man in dasselbe Hg, so entsteht ein niedriger deutlicher Ton; das Hg gerät durch das Entweichen des Gases in Schwingungen, die jedoch allmählich aufhören. Schüttet man nun das Hg aus, so findet man schöne wohlausgebildete Nadeln von festem Hg, oft mehr als 1 cm lang. L. Bleekrode (*Phil. Mag.* [5] **38**, (1894) 81; *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 3). — Wenn man den lockeren porösen Kohlensäureschnee, der sich an der Luft nur kurze Zeit hält, stark (z. B. in einer zylinderischen Form aus hartem Holze) zusammenpreßt, so lassen sich dichte harte Stücke von stark erhöhter Haltbarkeit (je nach der Größe mehrere Stunden, um so länger, je fester komprimiert wurde) erhalten. Diese Zylinder besitzen das Aussehen und auch ungefähr die Härte von Schreibkreide, lassen sich mit dem Messer nicht durchschneiden, aber in Stücke spalten; sie rauchen an feuchter Luft durch B. von Wassernebeln und bedecken sich mit einem Anflug von Reif (vielleicht Kohlendioxydhydrat). Zum Aufbewahren kann man die Zylinder erst mit dünnem Gummituch, dann mit Watte und Papier umhüllen. Wird das lockere schneeartige CO_2 in der Holzform schwach mit Ae. befeuchtet und hierauf komprimiert, so erhält man durchscheinende Stücke von geringer Festigkeit, welche sich ebenfalls lange halten. H. Landolt.

Fängt man festes CO_2 in einem aus Hartgummi (Ebonit) gefertigten Apparat (oder einem Beutel, B. Schwalbe) auf, so entwickeln die einzelnen Teilchen durch energische Reibung an den Ebonitwänden (gegen die Wand der Ausströmungsöffnung, das Holz und das Tuch des Beutels, B. Schwalbe) Elektrizität, sodaß zwischen den Metallteilen, durch die der Apparat auf die Bombe aufgesetzt ist, kontinuierlich

Funken überspringen. E. Ducretet (*Compt. rend.* **99**, 235; *J. B.* **1884**, 370); B. Cailletet (*J. Phys.* **4**, 122; *Ber.* **18**, *Ref.* 259; *J. B.* **1885**, 456). Läßt man fl. CO_2 in einen Sack aus Segeltuch (von 1 bis 2 l Inhalt) ausfließen, so bemerkt man im Dunkeln, daß der Sack sich mit grünlich violettem Licht füllt, und daß aus den Poren 10 bis 20 cm lange Funken austreten. Die Erscheinungen treten nur bei Verwendung von luftfreiem CO_2 auf, und auch dann erst, wenn sich im Sacke eine 0.5 bis 1 cm starke Kruste von festem CO_2 gebildet hat. Die Ursache der Erscheinung ist wohl ähnlich derjenigen der Elektrizitätserregung bei der Armstrong'schen Dampfelektrisiermaschine. G. Haussknecht (*Ber.* **24**, 1031; *C.-B.* **1891** I, 914). Die eiserne, fl. CO_2 enthaltende Flasche wird beim heftigen Ausströmen des CO_2 im allgemeinen negativ elektrisch. Der Gasstrom selbst ist nahe an der Öffnung positiv, in einiger Entfernung häufig negativ elektrisch. Das feste CO_2 wird stark negativ elektrisch; ebenso eine mit der Hand oder mit Cu oder Zn geriebene Scheibe von festem CO_2. L. Bleekrode. Führt man den Beutel durch den Metallring eines isolierten zylindrischen Konduktors, so wird letzterer stark negativ geladen. Das feste CO_2 ist sehr stark negativ elektrisch. Das Tuch des Beutels ist nach den Erscheinungen positiv geladen. B. Schwalbe. — Die Kristalle wirken nicht auf polarisiertes Licht. P. Villard u. R. Jarry (*Compt. rend.* **120**, 1413; *Ber.* **28**, *Ref.* 608; *C.-B.* **1895** II, 283; *J. Phys.* [3] **4**, (1895) 511; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 72). — Absorbiert Radiumemanation. Beim Wegsieden des Gemisches tritt keine Fraktionierung ein, sondern auch das zuletzt verdunstende CO_2 ist noch radioaktiv. P. Bergell (*D. R.-P.* 175033 (1905); *C.-B.* **1906** II, 938).

β) *Spezifisches Gewicht:* 1.188 bis 1.199, also nahezu 1.2, H. Landolt; 1.3 bis 1.6, L. Bleekrode; 1.19, B. Schwalbe; 1.6267 bei —188.8°, 1.53 (beim Kp.). J. Dewar (*Chem. N.* **85**, 277 u. 289; **91**, 216; *C.-B.* **1902** II, 333; **1905** I, 1689). Die D. des festen CO_2 ist größer als die des flüssigen. P. Villard u. R. Jarry.

γ) *Thermisches.* — Ein Weingeistthermometer sinkt in festem CO_2 auf —87° und würde, wenn sich die ganze Flüssigkeitssäule darin befände, —93° zeigen. Thilorier. Die Temp. des festen CO_2 ist bei Atmosphärendruck ungefähr —60° (gleichgültig, ob es lose oder fest zusammengedrückt ist); in der Luftleere im Minimum —76°, L. Cailletet u. E. Colardeau (*Compt. rend.* **106**, 1631; *Ber.* **21**, *Ref.* 503; *J. B.* **1888**, 310); bei Atmosphärendruck —79°, in der Luftleere (Druck von 5 mm Hg) —115° bis —125°. Diese Temp. blieb 3 Stunden lang konstant; das CO_2 verdampfte nur sehr langsam, und am Ende des Vers. waren noch 50% des angewandten festen CO_2 vorhanden. P. Villard u. R. Jarry.

Schmelzpunkt: —65°, Mitchell; —75°, Faraday (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, 257; *Ann.* **56**, (1845) 156; *Berz. J. B.* **26**, 34); —56.7° (bei 5.1 Atm.), P. Villard u. R. Jarry; —57° (mit Dampftension von höchstens 5.3 Atm.), —63.9° (Tension von 3.6 Atm.), B. Schwalbe; 216° (absol.). H. Erdmann (*Chem. Ztg.* **31**, 1075; *C.-B.* **1907** II, 1891). — Unter x kg Druck liegt der F. nach Tammann (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 572) [bei Landolt-Börnstein (*Physik.-chem. Tabellen*, 3. Aufl. **1905**, 276)] bei:

x	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000
t°	—47.4	—38.0	—28.8	—20.5	—12.25	—4.0	+3.5	+10.5.

Der F. wird durch 47.9 Atm. um einen Zentigrad verschoben. J. P. Kuenen u. W. G. Robson (*Phil. Mag.* [6] **3**, 622; *C.-B.* **1902** II, 90).

Verflüchtigungswärme: 138.7. P. A. Favre (*Compt. rend.* **39**, 729; *Instit.* **22**, 367; *Arch. phys. nat.* **27**, 232; *Ann.* **92**, 194; *J. B.* **1854**, 28); B. Schwalbe. — Sublimationswärme: 142.4 Kal. U. Behn (*Ann. Phys.* [4] **1**, 270; *C.-B.* **1900** I, 578). — Die latente Verdampfungswärme steigt, wenn man von der kritischen Temp. abwärts geht, zuerst schnell, dann langsamer und zuletzt bei sehr tiefen Tempp. wieder schneller. Im Tripelpunkte, wo gasförmiges, festes und fl. CO_2 bestehen können

(—56.24° und 5.10 Atm.), beträgt die latente Verdampfungswärme 86.1 Kal., die Sublimationswärme 129.9 Kal., die Schmelzwärme mithin 43.8 Kal. Die Sublimationswärme fällt mit sinkender Temp. und beträgt bei —78.32° : 12.1 Kal. J. P. KUENEN u. W. G. ROBSON. Der Tripelpunkt liegt bei 5.11 Atm. und —56.4°. J. ZELENY u. ROY. H. SMITH. S. a. H. DU BOIS (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 930; *C.-B.* **1907** I, 948). — Bei normalem Barometerstand ändert 1 ccm Druckänderung die Temp. um 0.17°, während bei 2 ccm Druck die Änderung zwanzigmal so groß ist. J. u. A. ZELENY (*Physikal. Z.* **7**, 716; *C.-B.* **1906** II, 1723).

Dampfdruck nach ZELENY u. ROY. H. SMITH (*Physikal. Z.* **7**, 667; *C.-B.* **1906** II, 1486):

t°	—7	—20	—40	—60	—78.2
Atm.	27.8	19.52	9.88	4.35	1

t°	—90	—100	—120	—134
mm Hg	28.8	11.9	1.4	0.1.

Theor. Bestimmung des Dampfdruckes von festem und fl. CO_2: E. FALK (*Physikal. Z.* **9**, 433; *C.-B.* **1908** II, 498). — DD. ber. aus der Verdampfungswärme und dem Temperaturkoeffizienten der Dampfspannung thermodynamisch zu $\frac{1}{0.00237}$ bei —79° und Atmosphärendruck. U. BEHN.

Ausdehnungskoeffizient: 0.0005704, also ungefähr $^1/_5$ der fl. Form. DEWAR.

δ) *Kältemischungen.* — Verhalten gegen A. und Äther, s. S. 654. — Wenn festes CO_2 mit bestimmten Fll. zusammengebracht wird, findet beträchtliche Abkühlung statt, anscheinend um so geringer, je weniger sich das CO_2 in der Fl. löst, am stärksten, wenn die Fl. mit CO_2 gesättigt ist. SO_2 bewirkt unter gewöhnlichem Drucke Abkühlung auf —82°; in der Luftleere wird die Mischung fest. L. CAILLETET u. E. COLARDEAU. Aceton gibt —86°, Aldehyd —87°. A. WOHL u. M. S. LOSANITSCH (*Ber.* **38**, (1905) 4149; *C.-B.* **1906** I, 426). CH_3Cl bewirkt unter gewöhnlichem Drucke Abkühlung auf —82°, in der Luftleere auf —106°, wobei die Mischung fest wird. L. CAILLETET u. E. COLARDEAU. Unter —65° löst sich das feste CO_2 in CH_3Cl ohne Gasentwicklung auf und gibt beim Sättigungspunkte —85°. Ein Überschuß von CO_2 wirkt schädlich, da es sich dann wie ein Körper verhält, welcher wärmer ist als die Mischung. Mit Hilfe eines trockenen Luftstromes läßt sich die Temp. dieser Mischung auf —90° erniedrigen. Toluol ruft keine Erniedrigung der Temp. hervor. P. VILLARD u. R. JARRY.

F. Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Äther. a) *Verhalten des gasförmigen CO_2 gegen Wasser.* α) *Absorption durch Wasser.* — 1 Vol. W. nimmt bei gewöhnlicher Temp. 1 Vol. CO_2 auf und erlangt dadurch D. 1.0018; bei verstärktem Drucke und niedriger Temp. nimmt es dem Gew. nach zwei- bis dreimal so viel auf. GMELIN (*5. Aufl. ds. Handb.*, I, 546); BERZELIUS (*Lehrb.*). Die bei verstärktem Drucke dargestellten Sauerwasser enthalten dem Gew. nach mehr, aber weniger als die dem Drucke entsprechende Menge CO_2. KRAUT (*6. Aufl. ds. Handb.*, I, **2**, 79). Spez. Gew. des W. nach der Absorption eines gleichen Vol. CO_2 von 0° und 760 mm Druck: 1.00054. K. ÅNGSTRÖM (*Wied. Ann.* **33**, 223; *J. B.* **1888**, 206). — Bildet leicht übersättigte Lsgg. Läßt man W., welches unter erhöhtem Drucke mit CO_2 gesättigt worden ist, einige Zeit lang bei gewöhnlicher Temp. und gewöhnlichem Drucke stehen, so hält es wesentlich mehr CO_2 zurück, als es aufzunehmen vermag, wenn es unter den gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen mit CO_2 gesättigt wird. L. PRATESI (*Gazz. chim. ital.* **22** I, 493; *Ber.* **25**, *Ref.* 900; *C.-B.* **1892** II, 504). — Das Dichtigkeitsmaximum und der Gefrierpunkt des W. werden durch CO_2 erniedrigt. E. L. NICHOLS u. A. W. WHEELER (*Phil. Mag.* [5] **11**, 113; *J. B.* **1881**, 72). S. a. MACKENZIE u. NICHOLS (*Wied. Ann.* **3**, (1878) 137). — Kontraktionsenergiezahl bei der Kontraktion von 1 g-Mol. mit 50 g-Mol. $H_2O = 6$. G. A. HAGEMANN (*Stud. über das Molekularvol. einiger Körper*, Berlin 1886; *J. B.* 1886, 77). — 1 Vol. W. kann unter 760 mm bei 3.2° 1.5184, bei 19.6° 0.8545 Vol. CO_2 absorbieren, BAUMERT (*Ann.* **88**, 14; *J. B.* **1853**, 317); bei 18° und 55 Atm. 28 Vol., bei 2° bis 5° und 37 Atm. 34 Vol.

Es scheint, daß das komprimierte CO_2 in W. nicht als Gas, sondern als Fl. vorhanden ist. A. Blümcke (*Wied. Ann.* **23**, 404; *J. B.* **1884**, 74). Die Löslichkeit von CO_2 in reinem W. bei 25° beträgt 0.826 (Verhältnis der Konzz. in der Lsg. und im Gaszustande). E. Bauer (*Z. physik. Chem.* **56**, 215; *C.-B.* **1906** II, 674). 100 Vol. W. absorbieren bei 762 mm Barometerstand nach W. B. u. R. E. Rogers (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **6**, (1848) 96; *J. B.* **1847/48**, 334) [a Vol. CO_2 auf 15.6° reduziert]:

t°:	0	4.4	10.0	15.6	21.1	26.7	32.2	37.8	65.6
a:	175.7	147.9	122.2	100.5	83.8	68.6	57.5	50.3	11.4.

1 Vol. W. löst nach Bunsen u. Pauli (*Ann.* **93**, 20; *C.-B.* **1855**, 145; *J. B.* **1855**, 282):

t° :	0	5	10	15	20
Vol. CO_2:	1.7967	1.4497	1.1847	1.0020	0.9014.

Löslichkeit in reinem W. nach G. Geffcken (*Z. physik. Chem.* **49**, 271; *C.-B.* **1904** II, 1087):

λ_{25^0}	0.8270	0.8245	0.8250	0.8249	0.8256	0.8260	0.8255
λ_{15^0}	1.071	1.074	1.067	1.067	1.073	1.068	1.070.

Absorptionskoeffizient: $C = 1.7967 - 0.07761 \times t + 0.0016424 \times t^2$, Bunsen u. Pauli; nach der Neuberechnung der Bunsen'schen Resultate $C = 1.7326 - 0.066724 \times t + 0.0012394 \times t^2$, F. Henrich (*Z. physik. Chem.* **9**, 441; *Ber.* **25**, *Ref.* 541; *C.-B.* **1892** I, 945); $C = 1.5062 - 0.036511 \times t + 0.0002917 \times t^2$. A. Naccari u. J. Pagliani (*Gazz. chim. ital.* **10**, 119; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, 518; *J. B.* **1880**, 76). Vgl. a. Fernet (*Ann. Chim. Phys.* [3] **47**, 360; *C.-B.* **1856**, 860; *J. B.* **1856**, 263); 1.002, F. Exner (*Pogg.* **155**, 321 u. 443; *J. B.* **1875**, 30); 1.7967, K. Ångström (*Wied. Ann.* **15**, 297; *J. B.* **1882**, 35); E. Wiedemann (*Wied. Ann.* **17**, 349; *J. B.* **1882**, 72); 0.901 (bei 20°), St. Gniewasz u. Al. Walfisz (*Z. physik. Chem.* **1**, 70; *J. B.* **1887**, 100); 1.713. Chr. Bohr (*Ann. Phys.* [4] **1**, 244; *C.-B.* **1900** I, 578). Nach N. de Khanikoff u. V. Louguinine (*Ann. Chim. Phys.* [4] **11**, 412; *J. B.* **1867**, 90):

mm Hg:	697.71	809.03	1289.41	1469.95	2002.06	2188.65	2369.02	2554.00	2738.33	3109.51
α :	0.9441	1.1619	1.8647	2.1623	2.9076	3.1764	3.4857	3.7152	4.0031	4.5006

Nach Bohr (*Wied. Ann.* **68**, (1899) 504) [vgl. a. L. W. Winkler (*Z. physik. Chem.* **55**, 350; *C.-B.* **1906** I, 1594)]:

t°	0	10	20	30	40	50	60
α	1.713	1.194	0.878	0.665	0.530	0.436	0.359.

Nach Bohr u. Bock (*Wied. Ann.* **44**, (1891) 318) [bei Landolt-Börnstein, *Physik.-chem. Tabellen*, 3. Aufl. **1905**, 601]:

Temp.	Absorptions-koeffizient	100 g W. lösen g CO_2	Temp.	Absorptions-koeffizient	100 g W. lösen g CO_2
0°	1.713	0.3347	18°	0.928	0.1789
1°	1.646	0.3214	19°	0.902	0.1736
2°	1.584	0.3091	20°	0.878	0.1689
3°	1.527	0.2979	21°	0.854	0.1641
4°	1.473	0.2872	22°	0.829	0.1591
5°	1.424	0.2774	23°	0.804	0.1541
6°	1.377	0.2681	24°	0.781	0.1494
7°	1.331	0.2590	25°	0.759	0.1450
8°	1.282	0.2494	26°	0.738	0.1407
9°	1.237	0.2404	27°	0.718	0.1367
10°	1.194	0.2319	28°	0.699	0.1328
11°	1.154	0.2240	29°	0.682	0.1293
12°	1.117	0.2166	30°	0.665	0.1259
13°	1.083	0.2099	35°	0.592	0.1106
14°	1.050	0.2033	40°	0.530	0.0974
15°	1.019	0.1971	45°	0.479	0.0862
16°	0.985	0.1904	50°	0.436	0.0762
17°	0.956	0.1845	60°	0.359	0.0577

Bei konstanter Temp. wächst der Sättigungskoeffizient weit weniger schnell als der Druck; bei gleichem Drucke wächst der Sättigungskoeffizient mit abnehmender Temperatur. S. v. WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **94**, 1355; *Ber.* **15**, 1434; *J. B.* **1882**, 76; *Wied. Ann.* **18**, 290; *J. B.* **1883**, 87). Im einzelnen:

P. (Atm.)	Sättigungskoeffizient S (Gasvolum in 1 ccm H_2O)		$\frac{S}{P}$	
	bei 0°	bei 12.43°	bei 0°	bei 12.43°
1	1.797	1.086	1.797	1.086
5	8.65	5.15	1.730	1.030
10	16.03	9.65	1.603	0.965
15	21.95	13.63	1.463	0.909
20	26.65	17.11	1.332	0.855
25	30.55	20.31	1.222	0.812
30	33.74	23.25	1.124	0.775

Absorptionsdilatationskoeffizient für Wasser: 0.00125 bzw. 0.00133; Volumzunahme des W. 0.002246 bzw. 0.002389. K. ÅNGSTRÖM. — Bei 0° beträgt der Evasionskoeffizient: 0.077, der Invasionskoeffizient: 0.132, der Absorptionskoeffizient: 1.713. CH. BOHR (*Ann. Phys.* [4] 1, 244; *C.-B.* **1900** I, 578). — Löslichkeitsbeeinflussung in W. durch organische Nichtelektrolyte: V. ROTHMUND (*Z. Elektrochem.* **14**, 532; *C.-B.* **1908** II, 1148).

β) *Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösung.* — Wirkt wie eine Säure. (Näheres s. Einw. von Mg, S. 670.) — CO_2 wird in geschlossenen Glasröhren bei Ggw. von W. durch das Sonnenlicht nicht reduziert. O. LÖW (*Am. J. sci. (Sill.)* [2] **46**, 363; *Bull. soc. chim.* [2] **11**, 228; *Z. Chem.* [2] **4**, 622; *J. B.* **1868**, 162). Eine Lsg. von CO_2 wurde im offenen Fenster direktem Sonnenlichte ausgesetzt, während ein langsamer Strom von CO_2 durchstrich. Nach 11 Tagen, wobei im ganzen etwa 50 stündige Einw. der Sonne stattgefunden hatte, konnte keine H.COOH gefunden werden. AD. LIEBEN (*Monatsh.* **16**, 221; *C.-B.* **1895** II, 12). CO_2 vermag sich am Sonnenlicht (ähnlich wie SO_2) nach: $3H_2CO_3 = 2H_2CO_4$ (Perkohlensäure) + $\boxed{H_2O + C}$ (Formaldehyd) zu zers. H_2CO_4 würde dann nach: $2H_2CO_4 = 2CO_2 + 2H_2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + O_2$ zerfallen. A. BACH (*Compt. rend.* **116**, 1145; *Ber.* **26**, *Ref.* 502; *C.-B.* **1893** II, 93). Die Existenzfähigkeit der freien Überkohlensäure läßt sich nicht aufrecht erhalten. Bei Zers. der Salze mit H_3PO_4 und Ausschütteln mit Ae. gehen nur H_2O_2 und CO_2 in diesen über. R. WOLFFENSTEIN u. E. PELTNER (*Ber.* **41**, 280; *C.-B.* **1908** I, 1146). Daß sich bei der Belichtung von CO_2 tatsächlich H.CHO bildet, läßt sich mit Hilfe von Dimethylanilin (nach der von A. TRILLAT (*Compt. rend.* **116**, 891; *Ber.* **26**, *Ref.* 415; *C.-B.* **1893** I, 1047) entdeckten Rk.) nachweisen. Schon diffuses Tageslicht und selbst eine Gasflamme sind imstande, die Spaltung des CO_2 bei Ggw. von Dimethylanilin und intensive Blaufärbung des Reagens hervorzurufen. A. BACH (*Compt. rend.* **116**, 1389; **119**, 286; *Ber.* **26**, *Ref.* 689; **27**, *Ref.* 672; *C.-B.* **1893** II, 262; **1894** II, 480). Im Dunkeln wird jedenfalls aus CO_2 praktisch kein Formaldehyd gebildet; im Licht kann das Gleichgewicht: $CO_2 + H_2O = H.CHO + O_2$ zugunsten des Aldehyds verschoben werden. Hierbei wird chemische Arbeit auf Kosten der absorbierten strahlenden Energie geleistet. H. EULER (*Ber.* **37**, 3411; *C.-B.* **1904** II, 1327). Vgl. a. Verhalten gegen Uranacetat (S. 667).

Leitfähigkeit nach E. PFEIFFER (*Wied. Ann.* **23**, 625; *J. B.* **1884**, 267), wobei P Druck in Atm., T Temp. im Momente der Sättigung, Q hieraus ber. Gehalt an CO_2 (die Zahlen bedeuten die von 1 ccm W. aufgenommenen Vol. in ccm, auf 0° und 1 Atm. reduziert), T_1 Temp. während der Widerstandsmessung, λ elektrische Leitfähigkeit bei dieser Temp. [vgl. a. KOHLRAUSCH (*Pogg. Ergänzungsband* **8**, (1876) 10; *Wied. Ann.* **6**, (1879) 191)]:

P	T	Q	T_1	λ	P	T	Q	T_1	λ
0.930	0	0.92	0	26.1	0.930	14.99	0.92	14.99	39.3
0.933	0	0.95	0	25.6	0.933	13.88	0.95	13.88	39.0
0.930	0	1.00	0	27.8	0.930	12.35	1.00	12.35	39.3
0.930	0	1.67	0	32.4	0.930	14.20	1.67	14.20	49.3
0.930	0	1.67	0	32.0	0.930	11.58	1.67	11.58	44.8
0.933	0	1.68	0	32.3	0.933	13.65	1.68	13.65	48.0
3.062	0.95	5.10	0.95	52.8	3.329	12.84	3.40	12.82	64.8
3.436	0.95	5.82	0.98	54.8	4.054	12.58	4.15	12.62	73.3
4.336	0.90	7.30	0.93	60.5	4.297	12.78	4.34	12.78	77.6
4.858	0.90	8.17	0.90	62.6	6.254	12.47	6.35	12.47	92.7
5.662	0.95	9.46	0.91	69.4	6.866	12.60	6.73	12.59	96.4
6.374	0.95	10.55	0.94	72.9	7.371	12.26	7.33	12.28	97.0
7.759	0.90	12.55	0.92	77.9	7.739	12.38	7.64	12.35	102.8
7.988	1.00	12.85	0.98	79.0	8.855	12.76	8.44	12.76	103.2
8.398	0.85	13.44	0.80	79.3	9.484	12.68	9.09	12.71	110.2
8.888	0.90	14.09	0.89	83.8	10.219	12.49	9.79	12.52	115.4
9.414	1.05	14.76	1.08	85.1	10.849	12.29	10.38	12.33	114.3
10.243	0.85	15.93	0.84	92.2	11.048	12.50	10.46	12.54	121.5
10.241	0.75	15.98	0.71	89.3	14.632	12.38	13.36	12.38	128.9
10.713	0.85	16.53	0.81	94.6	15.389	12.43	13.89	12.41	133.8
11.871	0.80	17.95	0.78	96.1	15.758	12.29	14.25	12.29	135.4
12.152	0.85	18.29	0.81	96.2	17.593	12.97	15.06	12.95	140.2
13.516	0.85	19.87	0.89	104.8	17.290	12.48	15 17	12.48	136.5
13.598	0.80	19.95	0.78	99.1	17.816	12.28	15.70	12.28	136.6
16.895	0.80	23.34	0.85	110.7	18.502	12.87	15.72	12.88	140.8
					20.801	12.24	17.75	12.23	143.5
					23.200	12.10	19.45	12.14	152.5
					25.259	12.94	20.03	12.91	158.1

Q	λ^0	Q	λ_0	Q	$\lambda_{12\cdot5}$	Q	$\lambda_{12\cdot5}$
0.92	26.1	12.85	74.9	0.92	36.6	9.09	109.4
0.95	25.6	13.44	75.9	0.95	37.5	9.79	115.3
1.00	27.8	14.09	80.0	1.00	39.5	10.38	115.0
1.67	32.4	14.76	80.3	1.67	46.9	10.46	121.3
1.67	32.0	15.93	88.4	1.67	46.1	13.36	129.4
1.68	32.3	15.98	86.1	1.68	46.4	13.89	134.2
5.10	50.4	16.53	91.0	3.40	64.2	14.25	136.3
5.82	52.2	17.95	92.5	4.15	73.0	15.06	138.2
7.30	57.6	18.29	92.5	4.34	77.0	15.17	136.6
8.17	59.6	19.87	100.7	6.35	92.8	15.70	137.6
9.46	66.1	19.95	95.5	6.73	96.1	15.72	139.1
10.55	69.2	23.34	106.8	7.33	97.7	17.75	144.7
12.55	74.0			7.64	103.3	19.45	154.2
				8.44	102.3	20.03	156.2

Zunahme des Leitvermögens zwischen 0° und 12.5° in Teilen des Leitvermögens bei 18° nach E. Pfeiffer:

Gehalt an CO_2	Temperatur-koeffizient	Gehalt an CO_2	Temperatur-koeffizient
0.5	0.0197	8	0.0285
1	0.0207	10	0.0283
2	0.0227	14	0.0274
4	0.0256	18	0.0259
6	0.0276	22	0.0246

Dissoziationskonstante $k \times 10^{10} = 3040$, Dissoziationsgrad der $^1/_{10}$-n. Lsg. 100 m = 0.174%. J. Walker u. W. Cormack (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 208; *J. Chem. Soc.* **77**, 5; *C.-B.* **1901** I, 86 u. 322). CO_2 gehorcht in wss. Lsg. dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz unabhängig von dem in der Lsg. vorhandenen Verhältnisse der wasserfreien und hydrierten Form. Der Schluß, daß CO_2 in Lsg. zu 20% hydriert ist, muß daher fallen gelassen werden. J. Walker (*Proc. Chem. Soc.* 18, 246; *J. Chem. Soc.* **83**, 182; *C.-B.* **1903** I, 375 u. 611).

Nach der Leitfähigkeit ist die Lsg. von CO_2 in W. eher als eine chemische Verb. von ähnlicher Konstitution wie $H_2C_2O_4$, $CH_3.COOH$ und Weinsäure aufzufassen als als eine physikalische Lsg. des hypothetischen Hydrats H_2CO_3 in Wasser. E. Pfeiffer. Da CO_2 haltiges W. ein sehr schlechter Leiter ist, so dürfte CO_2 vorwiegend als Anhydrid und nicht als H_2CO_3 darin vorhanden sein. Ad. Lieben (*Monatsh.* **16**, 247; *Ber.* **28**, *Ref.* 458; *C.-B.* **1895** II, 12).

Die Elektrolyse von reinen wss. Lsgg. von CO_2 liefert, wenn auch in schlechter Ausbeute, Ameisensäure. In stark saurer Lsg. wird CO_2 elektrolytisch nicht reduziert, auch nicht durch H, welcher mit hoher Überspannung entwickelt wird. Mit $NaHCO_3$ und K_2SO_4 (Einleiten von CO_2 bei Stromdichten von 0.001 Amp./qcm und Zimmertemp.) zeigt sich B. von H.COOH, dagegen können H.CHO und andere mögliche Verbb. nicht nachgewiesen werden. Das Gelingen der Reduktion erfordert ein Kathodenmaterial mit hoher Überspannung für H. An den meisten Elektroden wird H_2CO_3 nur spurenweise oder gar nicht reduziert. An frisch aus cyankalischem Bade verzinktem Zn kann H.COOH bis zu 50% der ber. Menge gewonnen werden, doch wechseln die Ausbeuten mit der Art der Verzinkung und dem Grade der Reinheit in weiten Grenzen. An Hg zeigt sich ebenfalls Reduktion, aber in der schwach sauren Lsg. bildet sich zunächst Amalgam. Erst nach Sättigung des Hg findet Reduktion statt, sodaß die Ausbeuten dementsprechend schlecht sind. Als besonders geeignet erweist sich amalgamiertes Zn. Derselbe Zinkzylinder nimmt bei wiederholter Verwendung in seiner Wrkg. schnell zu; dieser Zustand ist aber labil und verschwindet plötzlich; die Elektrode bleibt dann dauernd unbrauchbar. Die Ursache dieses plötzlichen Abfalls scheint in der Überschreitung einer bestimmten Stromdichte zu liegen. Durch sorgfältige Vermeidung von Stromschwankungen gelingt es, einen offenbar stabilen und wirksamen Zustand zu erhalten. Eine derartige Elektrode gibt bei wiederholter Benutzung fast quantitative Ausbeuten, und es gelingt bei heftiger Durchmischung der Fl. mittels an drei Stellen eingeleitetem CO_2, die Stromdichte auf etwa 1 Amp./qdm zu steigern, ohne daß H entwickelt wird. Der Reduktion unterliegt das HCO_3- (nicht CO_2- oder CO_3-) Ion. Als einziges Prod. bei allen Potentialen, bei denen überhaupt Reduktion eintritt, wird H.COOH erhalten. A. Coehn u. St. Jahn (*Ber.* **37**, 2836; *C.-B.* **1904** II, 695). Das HCO_3-Ion unterliegt zwar der kathodischen Reduktion, jedoch bedingen noch andere Faktoren die elektrolytische B. der H.COOH aus Karbonaten mit. R. Ehrenfeld (*Ber.* **38**, (1905) 4138; *C.-B.* **1906** I, 456). — Daß H.COOH das einzige Reaktionsprodukt von CO_2 sei, steht im Widerspruche zu der theor. Schlußfolgerung, daß H_2CO_3 wie die anderen Carboxylsäuren zwei Aldehyde geben muß, nämlich H.COOH und H.CHO. Wendet man die Tatsache, daß bei der Reduktion von CO_2 durch Wasserstoffpalladium H.CHO gebildet wird, auf die Elektrolyse von H_2CO_3 an, so ergibt sich, daß die vorherrschenden Phasen: $H_2CO_3 = H_2 + CO_3$ und: $CO_3 + H_2O = H_2CO_3 + O$ sind. Als Nebenreaktionen treten auf: $H_2CO_3 + H_2 = H.COOH + H_2O$ und: $H.COOH + H_2 = H.CHO + H_2O$. Um 1 Mol. H_2CO_3 zu H.CHO elektrolytisch zu reduzieren, müssen also zwei andere Mol. der Säuren in ihre Ionen gespalten werden. Die ganze Rk. kann also durch: $3H_2CO_3 = 2CO_3 + 2H_2O + H.CHO = 2H_2CO_3 + O_2 + H.CHO$ dargestellt werden. Nimmt man an, daß bei der Elektrolyse H_2CO_3 durch H im Entstehungszustande reduziert wird, so nimmt Elektrolyse und Photolyse denselben Verlauf. A. Bach (*Compt. rend.* **126**, 479; *C.-B.* **1898** I, 605; *J. russ. phys. Ges.* **30**, 297; *C.-B.* **1898** II, 473). Diese Reaktionsgleichungen entbehren jeglicher experimenteller Begründung. W. Löb (*Ber.* **37**, 3593; *C.-B.* **1904** II, 1549).

Unter Druck mit CO_2 gesättigtes W. löst $Ca_3(PO_4)_2$ merklich, $CaSO_4$, $2H_2O$ nicht leichter als reines W., und Al_2O_3 gar nicht auf. J. Davy

(*Edinb. phil. J.* **45**, 61; *Pharm. C.-B.* **1848**, 618; *J. B.* **1847/48**, 335). — Über die Löslichkeit von Karbonaten in CO_2 enthaltendem W. s. diese.

Acidität: 0.00091. J. SHIEDDS (*Chem. N.* **67**, 285; *C.-B.* **1893** II, 137).

b) *Verhalten des flüssigen und festen CO_2 gegen Wasser.* — Fl. und festes CO_2 mischen sich nicht mit W., sondern lagern sich nach dem Schütteln darüber. THILORIER; MITCHELL. W. löst nur wenig; der Überschuß schwimmt oben. L. CAILLETET. S. a. B. SCHWALBE. Wirft man komprimiertes festes CO_2 in W., so sinken größere Stücke sofort unter, während kleinere durch die sich entwickelnden Gasblasen gehoben werden und auf dem W., ohne von ihm benetzt zu werden, schwimmen. H. LANDOLT.

c) CO_2,xH_2O. *Sogen. Hydrate des Kohlendioxyds.* — CO_2 bildet mit W. Verbb., die unter 43 Atm. bei 8° schmelzen und sich unter Atmosphärendruck bei —2° schnell zers. W. HEMPEL u. J. SEIDEL (*Ber.* **31**, (1898) 2997; *C.-B.* **1899** I, 96). Vgl. dagegen vorher (S. 650).

α) *Mit $1^1/_2$ Mol. H_2O.* Nach vollendeter Absorption des CO_2 durch feuchte Glasfäden (s. S. 640) bestand die Schicht, welche die Fäden bedeckte, aus 80.9% CO_2 und 19.1% H_2O; ein Verhältnis, welches unter der Annahme, daß das CO_2 unter hohem Kapillardrucke eine Verb. mit W. eingehen könne, die Existenz eines Hydrats $2CO_2,H_2O$ (ber. 83.01% CO_2, 16.99% H_2O) anzeigen würde. R. BUNSEN (*Wied. Ann.* **24**, 321; *Ber.* **18**, *Ref.* 249; *J. B.* **1885**, 66).

β) *Mit 6 oder 8 Mol. H_2O.* — 1. Wenn genügend CO_2 in Berührung mit W. bei 0° unter einem Drucke von mehr als 35 Atm. steht, so verflüssigt sich das nicht absorbierte CO_2, und man erhält zwei deutlich von einander getrennte Flüssigkeitsschichten, eine untere, die aus W. mit mehr oder weniger absorbiertem CO_2, und eine obere leichtere, die aus fl. CO_2 besteht. Vermindert man den Druck ganz langsam, so verdunstet das CO_2 allmählich und stetig und kehrt wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Wenn man jedoch das CO_2 bis beinahe zu dem Punkt seiner Verflüssigung komprimiert und dann den Druck plötzlich, aber nicht unterhalb 12.3 Atm. abnehmen läßt, indem man ein wenig Gas ausströmen läßt, um eine Spur einer festen M., sei es im W. oder an der Gefäßwand, hervorzubringen, so bedeckt sich, so oft man den Druck in dem Apparat vergrößert, bei einem ganz bestimmten (kritischen) Druck die Innenfläche des Eudiometerrohres mit einem dünnen halbdurchsichtigen Reif, und zwar bis zu der Höhe, bis zu welcher man bei der Kompression mit W. hinaufgegangen war; dieser Reif verschwindet bei demselben kritischen Punkte, wenn man den Druck vermindert. Aus diesem Grunde kann der Reif kein gefrorenes W. sein, das im übrigen bei einer analogen Druckabnahme noch lange bestehen bleibt. Außerdem kann der Reif bei einer erheblich höheren Temp. hervorgerufen werden, lediglich durch Expansion und entsprechende Druckvergrößerung. Der kritische Druck liegt für 0° bei 12.3 Atm., für 2.7° bei 16.7 Atm., für 3.6° bei 17.9 Atm., für 5.3° bei 21.8 Atm., für 6.3° bei 23.3 Atm., für 6.8° bei 26.1 Atm. Man kann diese Erscheinung beliebig oft hervorrufen, wenn man nur die feste M. nicht vollkommen verschwinden läßt. S. v. WROBLEWSKI (*Compt. rend.* **94**, 212; *Ber.* **15**, 726; *J. B.* **1882**, 251; *Wied. Ann.* **17**, 103; *J. B.* **1882**, 73). Vgl. a. M. BALLO (*Ber.* **15**, 3003; *J. B.* **1882**, 252; *Naturw. Ber. aus Ungarn* **1**, 79; *J. B.* **1884**, 371). — 2. Wird zweckmäßig wie $N_2O,6H_2O$ (vgl. ds. Handb. I, 1, 247) dargestellt. — 3. Unterhalb 0° verbindet sich gasförmiges CO_2 mit W. beim Einwerfen eines Kristalles des Hydrates. P. VILLARD (*Compt. rend.* **119**, 368; *Ber.* **27**, *Ref.* 670; *C.-B.* **1894** II, 514; *Ann. Chim. Phys.* [7] **11**, 355; *C.-B.* **1897** II, 241). — 4. Man bringt in eine etwa 8 mm weite unten zugeschmolzene Glasröhre eine abgewogene Menge W., stopft die Röhre nach dem Abkühlen auf —79° mit festem CO_2 voll und schmilzt sie hierauf im Gebläsefeuer zu. Beim Erwärmen des Rohres auf Zimmertemp. zeigen sich zwei scharf von einander getrennte Flüssigkeitsschichten. Das W. befindet sich unter dem fl. CO_2.

Beim langsamen Abkühlen scheidet sich bei etwa 0° eine kristallinische M. aus, die unter dem Drucke des fl. CO_2 bei 8° unter Zers. zu schmelzen beginnt. Bei langsamem Erwärmen der bei —79° aufgebrochenen Röhre entwickelt sich das überschüssige CO_2 zunächst ziemlich stürmisch. Die Gasentwicklung hört bei —25° fast vollständig auf, fängt bei —2° wieder von neuem an und wird zwischen 0° und +15° erneut sehr lebhaft. W. HEMPEL u. J. SEIDEL.

Ist dichter als das mit CO_2 gesättigte W. Manchmal gelingt es, bei in größerem Maßstabe unternommenen Verss., durch passende Druckänderungen eine Schicht des Hydrats von der Gefäßwand abzuschälen. S. v. WROBLEWSKI. Ist dem $N_2O,6H_2O$ außerordentlich ähnlich. Hexagonale Pyramiden; bei der B. aus wss. Lsg. des CO_2 dem NH_4Cl ähnliche Nadeln. Schwerer als W. Ohne Wrkg. auf das polarisierte Licht. Bildungswärme 14.9 Kal. P. VILLARD. Der kritische Druck entspricht der Dissoziationsspannung. Da das Mengenverhältnis zwischen W. und CO_2 keinen Einfluß auf den Wert der kritischen Tension hat, so ist es wahrscheinlich, daß nur ein einziges Hydrat existiert. Es ist ferner wahrscheinlich, daß dieses Hydrat leicht im Zustande der Überschmelzung verbleiben kann, und daß zu seiner Überführung in den kristallisierten Zustand die Ggw. eines schon krist. Stoffes notwendig ist. S. v. WROBLEWSKI. S. a. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **3**, 29, 59, 73 u. 84; *J. B.* **1884**, 315). — Dissoziationsspannung nach P. VILLARD:

t°	—6	0	+0.48	2.7	3.6	5.3	6.1	6.8	10.0
Atm.	6.5	12.2	12.7	16.7	17.9	21.8	23.3	26.1	44.3

S. v. WROBLEWSKI findet im Mittel von 19 Analysen $CO_2 : H_2O = 1 : 8.011$. — P. VILLARD findet bei 5 Analysen Werte, die von CO_2,5.90 H_2O bis CO_2,6.19 H_2O schwanken und nimmt in Übereinstimmung mit $N_2O,6H_2O$ die Zus. $CO_2,6H_2O$ an. — Von —25° bis —2° entwickeltes CO_2: 5.3 ccm, von —2° bis +20° entwickeltes CO_2: 152.9 ccm, zurückgebliebenes H_2O: 0.998 g. Zieht man das zwischen —25° bis —2° entwickelte CO_2 nicht mit in Rechnung, so erhält man CO_2,8.1 H_2O; rechnet man die 5.3 ccm hinzu, so kommt man zur Formel CO_2,7.9 H_2O. W. HEMPEL u. J. SEIDEL.

γ) *Mit 9 Mol.* H_2O. — Die nach S. 651 vorbereitete Röhre wird vier Tage lang in Eiswasser, also bei wenig über 0°, aufbewahrt. Die Erscheinungen waren die gleichen wie bei β). — Es entwickelten sich

zwischen	—25° bis —15.5°	—11.5° bis —1.1°	—1.1° bis 1°	—1° bis —0°	0°	0° bis +15.2°
ccm CO_2	20	21	21.5	22.5	43°	172.5

Die Wassermenge wog 1.168 g. Hieraus folgt die Formel $CO_2,9H_2O$. W. HEMPEL u. J. SEIDEL.

d) *Verhalten gegen Alkohol und Äther.* α) *Absorption des gasförmigen* CO_2 *durch Alkohol.* — 1 Vol. A. löst nach BUNSEN u. CARIUS (*Ann.* **94**, 129; *Pharm. C.-B.* **1855**, 433; *J. B.* **1855**, 282):

bei	0	5	10	15	20	25°
Vol.	4.3295	3.8908	3.5140	3.1993	2.9465	2.7558

Löslichkeit in 99%ig. A. nach CH. BOHR (*Ann. Phys.* [4] **1**, 244; *C.-B.* **1900** I, 578):

t°	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0	—5	—10	—15	—20	—25	—27
α	2.01	2.20	2.41	2.57	2.76	2.98	3.25	3.57	3.96	4.44	5.01	5.75	6.59	7.51	8.75	38.41

α = die bei 0° und 760 mm gemessenen ccm CO_2, welche bei einem Absorptionsdrucke von 760 mm in 1 ccm A. von 99%, bei t° gemessen, aufgenommen werden. CH. BOHR. Absorptionskoeffizient nach BUNSEN u. CARIUS: $c = 4.32955 - 0.093950 \times t + 0.0012400 \times t^2$; nach der Neuberechnung der BUNSEN'schen Resultate durch F. HENRICH: $c = 4.3294 - 0.094261 \times t + 0.0012354 \times t^2$. Wenn W. mit A. vermischt wird, so vermindert sich anfänglich der Absorptionskoeffizient für CO_2, bis der Gehalt der Mischung an A. 28% beträgt. Bei dieser Zus. zeigt sich ein deutliches Minimum. Bei etwa 45% A. ist der Absorptionskoeffizient ungefähr gleich dem des W. und steigt dann sehr schnell bis zu dem bedeutend größeren Koeffizienten in reinem Alkohol. O. MÜLLER (*Wied. Ann.* **37**,

24; *Ber.* **22**, *Ref.* 318; *C.-B.* **1889** I, 774). Bei 0° beträgt der Evasionskoeffizient: 0.524, der Invasionskoeffizient: 2.375, der Absorptionskoeffizient: 4.532. Ch. Bohr.

Spez. Gewicht von alkoh. Lsgg. von CO_2 nach A. Blümcke (*Wied. Ann.* **30**, 243; *J. B.* **1887**, 79):

% CO_2	0.4° Druck: 35 Atm.	17° Druck: 55 Atm.	25° Druck: 66 Atm.
	Spez. Gew.		
0	0.810	0.795	0.790
10	0.826	0.808	0.799
20	0.841	0.822	0.808
30	0.858	0.835	0.818
40	0.874	0.848	0.827
50	0.890	0.859	0.836
60	0.899	0.870	0.845
70	0.916	0.876	0.852
80	0.925	0.877	0.844
90	0.931	0.871	0.830
100	0.934	0.841	0.728

β) *Verhalten des flüssigen und festen CO_2 gegen Alkohol.* — Fl. CO_2 löst sich in Alkohol. B. Schwalbe. A. bewirkt unter gewöhnlichem Drucke Abkühlung auf —72°, in der Luftleere unter —100°. L. Cailletet u. E. Colardeau. — Beim Zusammenbringen von Alkoholen mit fl. CO_2 erhält man bei gewöhnlicher Temp. homogene Mischungen, deren Erstarrungspunkt viel höher als der des betr. A. liegt. Es müssen sich daher chemische Verbb. bilden. Beim Zusammenbringen der Alkohole und des CO_2 zeigen sich immer sehr starke Volumkontraktionen. W. Hempel u. J. Seidel. — Wenn man in eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre, an welche ein kleines eisernes Ventil angesetzt ist, gewogene Mengen der reinen Alkohole bringt, hierauf einen Überschuß von fl. CO_2 zudestilliert, und dann so viel von dem überschüssigen CO_2 abdunsten läßt, daß der zurückbleibende Rest der Alkohole und des CO_2 genau im Molekularverhältnis vorhanden ist, so erhält man folgende Verbb.: *Monomethylkohlensäureester.* Entstanden durch Zusammenbringen von CH_3OH und fl. CO_2 in Mengen, welche der Formel CO_2,CH_3OH entsprechen. Erstarrt bei —79° zu einer gallertartigen Masse, welche bei —57° bis —60° schmilzt. — *Monoäthylkohlensäureester*, CO_2,C_2H_5OH. Erstarrt zwischen —63° und —67° und schmilzt zwischen —61° und —57°. — *Monopropylkohlensäureester*, CO_2,C_3H_7OH. Die Mischung scheidet sich bei starkem Abkühlen in zwei Schichten, welche beide bei —56° erstarren. Beim Erwärmen schmilzt ein Teil bei —56°, das Übrige bei —50°, die homogene Mischung erfolgt aber erst bei viel höherer Temp. — *Tertiärer Monobutylkohlensäureester.* Erstarrt bei —36° und schmilzt bei —15° bis —10°. — *Monoamylkohlensäureester.* Die Mischung wird bei —60° zähe, erstarrt aber vollständig erst bei —72° zu einer porzellanartigen M., die bei —60° schmilzt. — Bei Ggw. von W. bilden sich Verbb. von W., CO_2 und A. So zeigte eine Substanz die Zus. 0.0003 g W., 0.023 g A., 0.128 g CO_2, entsprechend der Molekularformel 17 $CO_2,H_2O,3C_2H_5OH$. W. Hempel u. J. Seidel. Ausgenommen tertiären Butylalkohol liegen die Gefrierpunkte niedriger als die des reinen CO_2, sodaß die abgeschiedene Substanz wohl festes CO_2 gewesen sein kann. Ein mit C_2H_5OH angestellter Vers. zeigte keine Entmischung zwischen —60° und +200°. Homogene Lsgg. von 36.5% bzw. 57.5% C_3H_7OH trübten sich und schieden eine zweite Flüssigkeitsschicht bei —24° bzw. —30° aus. Isobutylalkohol zeigt ebenfalls Entmischung (51.5% A. bei —22°). Butylalkohol zeigt einen oberen kritischen Punkt bei etwa —18° und einer Zus. von 35% A. Bestimmt wurden die Mischtemperaturen:

	—19°	—17°	—20°
bei der Zus.	29.4%	38.3%	44.5% A.

E. Büchner. — Zusatz von A. beeinflußt den Dampfdruck von festem CO_2 sehr wenig. J. Zeleny u. Roy. H. Smith.

γ) *Verhalten des flüssigen und festen CO_2 gegen Äther.* — Fl. CO_2 mischt sich mit Ae. in allen Verhältnissen, L. CAILLETET; B. SCHWALBE; E. BÜCHNER; wobei starke Streifenbildung auftritt. L. CAILLETET. — Eine Mischung von festem CO_2 und Ae. gibt an der Luft —77°, FARADAY, —77° bis —97°, B. SCHWALBE, unter der Luftpumpe —103°, FARADAY, —110°. SCHWALBE. In einem freiwillig verdampfenden Gemenge von festem CO_2 und Ae. zeigt das Thermometer —78.26°. Daß ein solches Gemenge besser kühlt als CO_2 allein, beruht darauf, daß es die Wärme besser leitet. REGNAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, 257; *Compt. rend.* **28**, 325; *Instit.* **17**, 90; *Pogg.* **77**, 99; *J. prakt. Chem.* **47**, 188; *J. B.* **1849**, 37). Beim Mischen mit Ae. erzeugen die kleinen Würfel von festem CO_2 eine Temp. von —81°. A. LOIR u. CH. DRION. Ein breiiges Gemisch von festem CO_2 und Ae. zeigt unter gewöhnlichem Drucke —77°, in der Luftleere —103°. Der Grund für die Temperaturerniedrigung beim Zusammenbringen von festem CO_2 und Ae. beruht darin, daß das feste CO_2 sich in Ae. löst. Die tiefste Temp. erhält man mit einer Lsg., welche mit CO_2 gesättigt gehalten wird. L. CAILLETET u. E. COLARDEAU. Durchfeuchtet man festen Kohlensäureschnee mit reinem Ae. und fügt dann weiter Ae. bis zum dicklichen Brei hinzu, so erhält man —86°. B. SCHWALBE. — Ein Zusatz von Ae. zu festem CO_2 bewirkt keine starke Erniedrigung der Temp. Die niedrigste Temp., welche nur bei einem Überschusse des festen CO_2 erreicht wird, geht nicht unter —79°. P. VILLARD u. R. JARRY. Mischt man gleiche Mengen von festem CO_2 und Ae. in Glasröhrchen von derselben Größe und stellt das eine in ein mit Luft gefülltes, das andere in ein luftleeres Gefäß von gleicher Größe, so sieht man das Äußere der ersten Kugel nach kurzer Zeit sich mit einer Eisschicht bedecken, während die zweite erst einen schwachen Hauch von niedergeschlagenem W. zeigt. Nimmt man an Stelle von Luft nacheinander andere Gase, und mißt man die in bestimmter Zeit entweichenden Mengen von gasförmigem CO_2, so sind diese sehr verschieden. L. BLEEKRODE.

Zusatz von Ae. beeinflußt den Dampfdruck von festem CO_2 sehr wenig. J. ZELENY u. ROY. H. SMITH. — Bringt man in wasserhaltigen Äther festes CO_2, so beobachtet man die Ausscheidung eines kristallisierten festen Stoffes, der sich schon in seinem äußeren Aussehen deutlich von dem festen CO_2 unterscheidet. Das Prod. hat eine wechselnde Zus., je nach der Temp., bei welcher es isoliert wird. Filtriert man das Prod. sofort nach dem Eintragen des überschüssigen CO_2 ab, so enthält es fast nur CO_2, sehr wenig W. und eine Spur Ae. Vielleicht ist die Fähigkeit des CO_2, mit W. oder Ae. in Rk. zu treten, wie an eine obere, so auch an eine untere Temperaturgrenze gebunden, weshalb man beim sehr schnellen Arbeiten keine genügende Umsetzung erhält. Läßt man die Temp. nach dem Eintragen allmählich steigen, so reichert sich das Prod. immer mehr an Ae. und besonders an W. an, während der Gehalt an CO_2 abnimmt. — In acht Analysen gef. Verhältnis $CO_2 : (C_2H_5)_2O : H_2O = 18 : 9 : 11$, 23 : 13 : 111, 27 : 30 : 39, 18 : 40 : 22, 32 : 10 : 7, 16 : 22 : 56, 9 : 8 : 40, 30 : 0 : 22. Bei ungefähr —50° hat das Prod. annähernd die Zus. $CO_2, 4H_2O,(C_2H_5)_2O$. W. HEMPEL u. J. SEIDEL.

G. Chemisches Verhalten. a) *Des gasförmigen CO_2.* α) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zerfällt bei 1300° teilweise in CO und O. Vollkommen reines Gas, das mit einer Schnelligkeit von 7.83 l/Std. durch eine auf etwa 1300° erhitzte, mit Porzellanstücken gefüllte Porzellanröhre strömte, lieferte in einer Stunde 20 bis 30 ccm eines von KOH nicht absorbierbaren Gasgemenges von der Zus. 30.0 Vol. O, 62.3 Vol. CO und 7.7 Vol. N. Dieselbe Menge CO_2, in der gleichen Zeit durch den k. Apparat geleitet, gab einen unabsorbierbaren Rückstand von nur 1.4 ccm, der 14 Vol. O. und 86 Vol. N enthielt. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **56**, 729; *Instit.* **31**, 121; *Arch. phys. nat.* **17**, 69; *Ann.* **127**, 108; *Bull. soc. chim.* **5**, 443; *C.-B.* **1863**, 538; *J. B.* **1863**, 31). Vgl. a. R. BUNSEN (*Pogg.* **131**, 161; *J. B.* **1867**, 43). Liefert bei der höchsten

Temp. des PERROT'schen Ofens keine Anzeichen von Dissoziation. J. M. CRAFTS (*Compt. rend.* **90**, 309; *Am. Chem. J.* **2**, 98; *Ber.* **13**, 776; *J. B.* **1880**, 30). Die Dissoziation beginnt erst bei 1800°. MALLARD u. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **93**, 1014; *J. B.* **1881**, 1090). Zeigt zwar zwischen 1200° und 1690° deutliche Spuren von Dissoziation, doch ist sie nicht bedeutend genug, um sich in der DD. bemerkbar zu machen. C. LANGER u. V. MEYER (*Pyrochem. Unterss., Braunschweig* **1885**; *Ber.* **18**, 1502, *Ref.* 134; *J. B.* **1885**, 45). Erhitzt man eine feine Platinspirale in trockenem CO_2 elektrisch zur Weißglut, so ist keine Veränderung des Gases zu bemerken. H. B. DIXON u. H. F. LOWE (*J. Chem. Soc.* **47**, 571; *Chem. N.* **51**, 309; *Ber.* **18**, *Ref.* 596; *J. B.* **1885**, 288). Erleidet bei 1300° keine nachweisbare Spaltung. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, 905; *C.-B.* **1905** I, 1354). Die Dissoziation bei 1067° ist geringer als $^1/_{5000}$. A. JAQUEROD u. F. L. PERROT (*Compt. rend.* **140**, 1542; *C.-B.* **1905** II, 197). Da sich bei 2000° keine Abnahme der D. nachweisen läßt und das Verhältnis der Ausströmungsgeschwindigkeit innerhalb der Versuchsfehler dasselbe bleibt, so erleidet CO_2 bei kurz dauerndem Erhitzen wahrscheinlich entweder keine oder eine nur sehr kleine Dissoziation. F. EMICH (*Monatsh.* **26**, 505; *C.-B.* **1905** II, 314). Die Dissoziation beträgt bei 1500° ungefähr 1%, bei 1970° ungefähr 4.5%, bei 2150° ungefähr 10% bis 11%. F. EMICH (*Monatsh.* **26**, 1101; *C.-B.* **1905** II, 1238). Bei 1550° sind 0.4% CO_2 dissoziiert. L. LÖWENSTEIN (*Z. physik. Chem.* **54**, 713; *C.-B.* **1906** I, 1135).

Die Dissoziation ber. sich thermodynamisch bei 1300° zu 0.00400%, bei 1400° zu 0.0138%, bei 1478° zu 0.032%. W. NERNST u. H. v. WARTENBERG (*Nachr. Ges. Wiss. Götting.* **1905**, 64; *C.-B.* **1905** II, 314). S. a. H. v. WARTENBERG (*Z. physik. Chem.* **56**, 526; *C.-B.* **1906** II, 1380). — Wert des Dissoziationskoeffizienten x bei verschiedenen Tempp. und Drucken nach H. LE CHATELIER (*Z. physik. Chem.* **2**, 784; *Ber.* **21**, *Ref.* 880; *J. B.* **1888**, 333) [vgl. a. J. E. TREVOR u. F. L. KORTRIGHT (*Am. Chem. J.* **16**, (1894) 611; *C.-B.* **1895** I, 316]:

t°	0.001 Atm.	0.01 Atm.	0.1 Atm.	1 Atm.	10 Atm.	100 Atm.
1000	0.007	0.003	0.0013	0.0006	0.0003	0.00015
1500	0.07	0.035	0.017	0.008	0.004	0.002
2000	0.40	0.125	0.08	0.04	0.03	0.035
2500	0.81	0.60	0.40	0.19	0.09	0.04
3000	0.94	0.80	0.60	0.40	0,21	0.10
3500	0.96	0.85	0.70	0.53	0.32	0.15
4000	0.97	0.90	0.80	0.63	0.45	0.25

Dissoziationsgrad x in % für verschiedene Drucke und absol. Tempp. T nach W. NERNST u. H. v. WARTENBERG (*Z. physik. Chem.* **56**, 557; *C.-B.* **1906** II, 1381):

T	10 Atm.	1 Atm.	0.1 Atm.	0.01 Atm.
1000	7.31×10^{-6}	1.58×10^{-5}	3.40×10^{-5}	$7.31 = 10^{-5}$
1500	1.88×10^{-2}	4.06×10^{-2}	8.72×10^{-2}	0.188
2000	0.818	1.77	3.73	7.88
2500	7.08	15.8	30.7	53

Dissoziationsgrad x : $\log_{10} x = 5.15 - 9853/T + 0.99 \log_{10} 0.001\ T - 0.00025\ (T - 1000)$. Daraus ber. sich:

T (absol.)	1000	1500	2000	2500	3000
100 x	0.000020	0.0436	0.84	15.6	48.5

IRVING LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1357; *C.-B.* **1907** I, 7).

β) *Reaktion.* — Verd. Lackmustinktur färbt sich beim Sättigen mit CO_2 unter 1.5 bis 2 Atm. Druck zwiebelrot. Die Färbung geht beim Entweichen von CO_2 in Weinrot über. MALAGUTI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, 206; *J. prakt. Chem.* **59**, 60; *Ann.* **88**, 227; *J. B.* **1853**, 320). — Die schwache Rötung, die CO_2 der Lackmustinktur erteilt, verschwindet an der Luft infolge Verflüchtigung des CO_2. DUMAS u. STAS; H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Vermag eine durch etwas NaOH gerötete Lsg. von Phenolphtalein zu entfärben. F. A. FLÜCKIGER (*Arch. Pharm.* [3] **22**, 605; *J. B.* **1884**, 1546). Wenn man über ein mit ganz wenig Phenolphtalein und einer Spur von NaOH rot gefärbtes W. in einer hohen Zylinderflasche CO_2 schichtet, so ruft das Auftreten der farblosen Oberflächenschicht ein Ab- und Aufwärtsströmen hervor, bis die gesamte Wassermenge entfärbt ist. Es erklärt sich das mit der sehr hohen D. des mit CO_2 gesättigten Wassers. H. REBENSTORFF (*Z. physik.-chem. Unterr.* **21**, 39; *C.-B.* **1908** I, 704). — Gibt in gesättigter Lsg. von NaCl viel stärkere Farbentöne mit Methylorange als in rein wss. Lösung. B. VON SZYSZKOWSKI (*Z. physik. Chem.* **58**, 420; *C.-B.* **1907** I, 1304).

γ) *Gegen Elemente.* — Zerfällt bei Ggw. von H unter der (andauernden, M. TRAUBE (*Ber.* **18**, 1890; *J. B.* **1885**, 367)) Einw. des elektrischen Funkens in CO und Wasser, DE SAUSSURE (*Gilb.* **13**, (1803) 129 u. 134); unter entsprechender Verminderung des Vol. M. TRAUBE. S. a. A. NAUMANN u. C. PISTOR (*Ber.* 18, 2727; *J. B.* **1885**, 455). In kleiner Menge entsteht auch CH_4, wahrscheinlich durch Einw. von H auf CO. B. von H.CHO konnte nicht beobachtet werden. J. N. COLLIE (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 168; *J. Chem. Soc.* **79**, 1063; *C.-B.* **1901** II, 392 u. 573). Gleiche Vol. CO_2 und H vereinigen sich im Elektrisator zu H.COOH. S. M. LOSANITSCH u. M. Z. JOVITSCHITSCH (*Ber.* **30**, 135; *C.-B.* **1897** I, 354). CO_2 kondensiert sich bei Ggw. von überschüssigem H unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen zu Kohlehydraten nach: $(CO_2 + 2H_2) = C_nH_{2n}O_n - mH_2O$. Fehlt H teilweise, so erhält man an O reichere Prodd. Setzt man zu den Mischungen noch N, so gewinnt man, wenn CO_2 nicht im Überschusse vorhanden ist, an N sehr reiche Verbb. von der Zus. $(COH_3N)_n$ oder $(COH_3N)_n - mH_2O$. Die Formeln dieser Verbb. entsprechen denen der Harnstoff- oder Xanthinreihe. Wenn sich während der Rk. freies H_2O bildet, so entsteht auch $(NH_4)NO_2$, das normale Prod. der Fixierung von N durch H_2O. BERTHELOT (*Compt. rend.* **126**, 609; *C.-B.* **1898** I, 777). Bei Ggw. von W. entstehen aus CO und H unter der Einw. von dunklen elektrischen Entladungen lediglich CO, H.CHO und H.COOH. Die Menge der letzteren ist größer als bei Abwesenheit von H (s. S. 568), sodaß wahrscheinlich neben der Rk.: $CO + H_2O = H.COOH$ auch die Vereinigung von CO_2 und H nach: $CO_2 + H_2 = H.COOH$ direkt zur B. von H.COOH zu führen vermag. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* **11**, 750; *C.-B.* **1905** II, 1609). Der H wirkt als Sauerstoffdepolarisator. Das aus gleichen Vol. CO_2 und H erhaltene Gasgemisch war immer frei von O, sowohl bei Wechselstrom- wie bei Gleichstrombetrieb. H_2O_2 fehlte. Der reichliche Überschuß an H scheint die B. von O_3 und damit diejenige von Peroxyden zu verhindern oder herabzusetzen. Es spielen sich im wesentlichen folgende Vorgänge ab: 1. $2CO_2 = 2CO + O_2$; 2. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$; 3. $H_2 + CO = H.CHO$; 4. $CO + H_2O = H.COOH$, vielleicht auch $CO_2 + H_2 = H.COOH$. Glykolaldehyd ließ sich nicht mit Sicherheit nachweisen. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* **12**, 291; *C.-B.* **1906** I, 1556). CO_2 wird in HCOOH übergeführt, wenn man in die mit W. gefüllte poröse Zelle eines GROVE- oder BUNSEN-Elements CO_2 einleitet. Bei nicht amalgamiertem Zn bildet sich mehr H.COOH als bei amalgamiertem. E. ROYER (*Compt. rend.* **70**, 731; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 226; *Instit.* **38**, 116; *Z. Chem.* [2] **6**, 318; *C.-B.* **1870**, 274; *J. B.* **1870**, 633). Die Belichtung von feuchtem CO_2 und H in geschlossenen Quarzkölbchen mit ultraviolettem Lichte führte zu keinen Ergebnissen. H. THIELE (*Ber.* **40**, (1907) 4914;

C.-B. **1908** I, 508). — CO_2 wird durch H schon bei schwacher Rotglut zu CO reduziert. A. SCHRÖTTER (*J. B.* **1858**, 598; *Ber. Wien. Akad.* **34**, 27; *J. prakt. Chem.* **76**, 480; *C.-B.* **1859**, 328). C wird beim Erhitzen nicht abgeschieden. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367). Bis etwa 900° erfolgt nicht irgendwelche Reduktion. A. NAUMANN u. C. PISTOR (*Ber.* **18**, 2724; *J. B.* **1885**, 455). — Gemische von CO_2 und H lassen sich unterhalb 600° beliebig lange aufbewahren, ohne daß der wahre Gleichgewichtszustand: $CO_2 + H = CO + H_2O$ eintritt. Die Rk. $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ verläuft erst bei sehr hoher Temp. so schnell, daß ein wahres Gleichgewicht sich einstellt. C. HOITSEMA (*Z. physik. Chem.* **25**, 686; *C.-B.* **1898** I, 1158). — CO_2 ist teilweise in CO und O gespalten. O bildet mit H Wasser, und letzteres ist gleichfalls teilweise in seine Bestandteile gespalten. Solange das Dissoziationsgleichgewicht des Wasserdampfes noch nicht erreicht ist, spaltet das CO_2 immer von neuem O ab. Es besteht nicht die Gleichung: $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$, sondern: $(n-\alpha)CO_2 + \alpha(CO + O) = (m-\gamma)H_2O + \gamma(H_2O + O)$. Die Erscheinungen werden dadurch kompliziert, daß mehrere Mol. CO zusammentreten und dann nach: $nCO = (n-2)CO + CO_2 + C$ teilweise zerfallen. Bei 500° bildet sich in CO, ohne daß freier C auftritt, CO_2. Es erfolgt wahrscheinlich die B. eines Suboxyds (s. S. 548) durch Zerfall eines Polymerisationsproduktes des CO. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 170; *C.-B.* **1898** II, 257). Erhitzt man ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen CO_2 und H bis zum Gleichgewicht und untersucht die Zus. des schließlichen Gemisches, so findet man:

Temp.	Dauer der Erwärmung	Anfängliches Gemisch		Schließliches Gemisch			
Grad	Stunden	CO_2	H	CO_2	CO	H	H_2O
850	1	50	50	44.3	8.3	42.0	5.4
850	2	49	51	39.8	13.2	39.2	7.8
850	4	48	52	35.8	18.0	34.9	11.3
850	7	49	51	35.7	18.9	34 5	10.9
1100	0.5	51	49	30.1	30.1	20.9	18.9
1100	1	51	49	30.4	29.2	22.9	17.5

Als Wert der Konstanten ergibt sich bei 850° die Zahl —2.66, bei 1100° die Zahl —3.33. Die Verschiedenheit beider Werte ist auf teilweise Kondensation von Wasserdampf und Diffusion von H zurückzuführen. Wird 3 als richtiger Wert vorausgesetzt, und wird angenommen, daß man, wenn von einem Gemische gleicher Vol. CO_2 und H ausgegangen wird, schließlich für jedes Mol. CO_2 ein Mol. H und für jedes Mol. CO ein Mol. H_2O im Gemische haben muß, so ber. sich das Verhältnis $CO : CO_2$ im Gasgemische wie folgt:

t°	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1500	2000
$CO : CO_2$	0.057	0.10	0.17	0.25	0.34	0.44	0.55	0.66	0.77	0.91	1.1	1.5

O. BOUDOUARD (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, 484; *Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, 5; *C.-B.* **1901** I, 1350; II, 1754). Vgl. a. S. 567. Bei der Reduktion von CO_2 durch H bei Glühhitze oder unter dem Einflusse des Induktionsfunkens stehen der gebildete Wasserdampf und das übrig bleibende CO_2 in denselben einfachen Mengenverhältnissen zueinander, welche BUNSEN bei explosiver Verbrennung von Gemengen von CO und H mit zur völligen Verbrennung ungenügenden O-Mengen wahrnahm. [Vgl. S. 605.] BERTHELOT (*Compt. rend.* **68**, 1107; *Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, 178; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 99; *J. B.* **1869**, 19).

Reduziertes Fe bewirkt unterhalb 420° keine nennenswerte B. von CH_4 aus CO_2 und Wasserstoff. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **134**, 689; *C.-B.* **1902** I, 974). — Leitet man ein Gemenge von CO_2 und H über erhitztes reduziertes Ni, so wird CH_4 gebildet. Die Rk. beginnt bei 230° und verläuft glatt nach: $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \dots + 41.2$ Kal. bei 300°. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **134**, 514; *C.-B.* **1902** I, 802). Der Gehalt des gewöhnlichen Kohlendestillationsgases an CO und CO_2 verwandelt sich beim Überleiten mit H über fein verteiltes Ni in CH_4 nach: $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ und : $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$. H. S. ELWORTHY u. E. H. WILLIAMSON (*D. R.-P.* 190201 (1905); *C.-B.* **1908** I, 187). — Reduziertes Co wirkt auf ein Gemenge von CO_2 und H wie das Ni.

Die Hydrierung unter B. von CH_4 beginnt bei 300° und verläuft schnell zwischen 360° bis 400°. B. von CO und Kohle findet dabei nicht statt. Die hydrierende Wrkg. des Kobalts ist geringer als die des Nickels. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **134**, 689; *C.-B.* **1902** I, 974). — Ein Gemenge von CO_2 und H reagiert beim Überleiten über reduziertes Cu nach: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. Ungefähr 1/3 des CO_2 wird zu CO reduziert. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS. — Das Vol. eines trockenen Gemenges von CO_2 und H vermindert sich unter der Einw. von elektrisch erhitzten Platindrähten, die im Dunkeln glühen. H. DIXON (*J. Chem. Soc.* **49**, 94; *Ber.* **19**, *Ref.* 158; *J. B.* **1886**, 382). Fein verteiltes Pt oder Pd bewirkt unterhalb 420° keine nennenswerte B. von CH_4. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS. — Leitet man trockenen H über $CaCO_3$ bei Rotglut, so tritt zum Teil eine Zers. des CO_2 in Kohle und W. ein; ebenso, wenn man ein Gemenge von H und CO_2 über rotglühenden Bimsstein leitet. Die Reduktion verläuft zuerst nach: $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, und schreitet bei genügender Menge von H weiter nach: $CO + H_2 = C + H_2O$ fort. DUBRUNFAUT (*Compt. rend.* **74**, 125; *J. B.* **1872**, 218).

Bei der Verbrennung eines Gemenges von CO_2 mit H und O steht der reduzierte Teil des CO_2 zu dem nicht reduzierten in einem einfachen Verhältnisse. Die Detonation eines Gemenges von 8.52 Vol. CO_2, 70.33 Vol. H und 21.15 Vol. O ergab das Volumverhältnis $CO : CO_2 = 3 : 2$; die eines Gemenges von 4.41 Vol. CO, 2.96 Vol. CO_2, 68.37 Vol. H, 24.26 Vol. O das Verhältnis $CO : CO_2 = 3 : 1$. BUNSEN (*Ann.* **85**, 137; *Pharm. C.-B.* **1853**, 513; *J. B.* **1853**, 308). Wird ein Gemenge von CO_2 und H mit unzureichenden Mengen von O verbrannt, so wird immer ein Teil des CO_2 zu CO reduziert. Das durch die plötzliche Verbrennung erzeugte Gasgemisch besteht dann aus CO, CO_2, H und Wasserdampf. A. HORSTMANN (*Ber.* **12**, 65; *J. B.* **1879**, 26). Wird ein Gemenge von CO_2 und H mit so viel O versetzt, wie zur vollständigen Verbrennung des H nötig ist, und entzündet, so verbrennt es mit Explosionserscheinungen, ohne daß das CO_2 verändert wird. Entzündet man dagegen ein solches Gemenge an der Luft, und läßt es langsam verbrennen, so bilden sich CO und Wasser. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 167 u. 170; *C.-B.* **1898** II, 171 u. 257). — In einer Mischung gleicher Vol. CO_2 und O fanden sich nach zwölfstündiger Einw. der elektrischen Überströmung in der konzentrischen Röhre 5% des Gases in CO und O mit stark oxydierenden Eigenschaften zerlegt. BERTHELOT (*Compt. rend.* **88**, 50; *Ann. Chim. Phys.* [5] **17**, 142; *J. B.* **1879**, 193).

Bei der Einw. des Induktionsfunkens auf ein Gemenge von CO_2 und Schwefeldampf wird COS nach: $2CO_2 + 3S = 2COS + SO_2$ gebildet. CHEVRIER (*Compt. rend.* **69**, 136; *Z. Chem.* [2] **5**, 608; *J. B.* **1869**, 196). CO_2 wirkt auf sd. S unter B. von COS. COSSA (*Ber.* **1**, 117; *Compt. rend.* **67**, 1251; *Instit.* **36**, 419; *Bull. soc. chim.* [2] **11**, 44; *J. B.* **1868**, 161). Leitet man durch sd. S ganz trockenes CO_2, so läßt sich keine Einw. wahrnehmen. Leitet man dagegen ein Gemenge von CO_2 und Schwefeldampf durch eine rotglühende Porzellanröhre, so findet eine geringe, aber deutlich nachweisbare Einw. statt. Das austretende CO_2 enthält ungefähr 2.5 Vol.-% eines Gases, das aus 1 Vol. COS, 1 Vol. CO und 0.5 Vol. SO_2 besteht. Die kleinen Mengen COS scheinen aber nicht durch CO_2, sondern durch dessen vorhergehende Dissoziation in CO und O gebildet worden zu sein. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *Ber.* **16**, 566; *J. B.* **1883**, 333). Bei ungefähr 1200° wird CO_2, welches während der Rk. durch Zers. von Karbonaten entwickelt wird, durch S unter B. von CO und SO_2 zerlegt, während sich ein glänzend schwarzer Anflug von Kohle abscheidet. Beim Durchleiten von trockenem CO_2 mit Schwefeldämpfen durch rotglühende Röhren findet keine Abscheidung von Kohle statt, und in dem austretenden Gase können nur

sehr geringe Mengen von CO, SO_2 und COS nachgewiesen werden. PETUCHOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1881** I, 234; *Ber.* **14**, 1707; *J. B.* **1881**, 199). — Wird CO_2 durch geschmolzenen S geleitet, so verliert dieser die Fähigkeit, beim Abkühlen unl. zu werden. Die Viskosität oberhalb 160° wird durch CO_2 nicht beeinflußt. A. SMITH u. W. B. HOLMES (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 979; *C.-B.* **1905** II, 950).

Reagiert bei gewöhnlicher Temp. nicht mit Fluor. H. MOISSAN (*Das Fluor u. seine Verbb.* **1900**, 136). — Trocknes CO_2 ist sowohl bei 300° als auch bei lebhafter Rotglut ohne jede Einw. auf Cl. Dagegen verschwindet, wenn eine geringe Spur von W. zugegen ist, Cl, aber nicht als $COCl_2$, sondern als HCl. Beim Arbeiten mit CO_2, das im Mittel 8 Volum-% Cl enthielt und durch Leiten durch eine mit k. W. gefüllte Waschflasche angefeuchtet war, wurden in lebhafter Rotglut 55% des Cl in HCl umgewandelt, dagegen bei einem Gehalte von etwa 1% Cl nur 11%. Beim Ersetzen des O der Luft durch CO_2 vermag Cl bei 300° eine größere Menge W. zu zers. als bei Ggw. von Luft. Noch größer ist die Zers. bei Rotglut. Ging der Gasstrom schneller, um einen Gehalt von etwa 1% zu erhalten, so wurden mit CO_2 11%, mit Luft 80% Cl in HCl umgewandelt. R. LUCION (*Chem. Ztg.* **13**, 32; *Ber.* **22**, *Ref.* 288; *C.-B.* **1889** I, 180). Leitet man ein Gemenge von CO_2 und Cl über glühende Kohlen, so wird $COCl_2$ gebildet. SCHIEL (*Z. Chem.* **1864**, 220; *J. B.* **1864**, 359). — Die bei verschiedenen Drucken und Tempp. beobachteten Erscheinungen weisen darauf hin, daß CO_2 sich bei hohen Drucken in Ggw. von Br, CS_2, PCl_3, CCl_4, CH_3Cl, $CHCl_3$, C_2H_2, HCl, Campher und von Luft und Campher so verhält, als bilde es mit diesen Stoffen eine Reihe unbeständiger Verbb., welche zers. und wiedergebildet werden, je nach den Bedingungen des Drucks und der Temp. in dem Medium. J. DEWAR (*Proc. Roy. Soc.* **30**, 538; *Chem. N.* **42**, 15; *Ber.* **13**, 1859; *J. B.* **1880**, 45).

Feuchter P bildet in CO_2, ohne daß dieses zu CO reduziert würde, Phosphorwasserstoff. A. R. LEEDS (*Ber.* **12**, 1834 u. 2131; *J. B.* **1879**, 224). Füllt man drei elektrische Glühlampen von gleicher Leuchtkraft und Spannung je mit CO_2, Leuchtgas und H, und stellt man in einer vierten eine Leere her, so verbrennt von den auf die Spitzen der Glaskugeln außen hingelegten Stückchen von gewöhnlichem P zuerst das Stück auf der mit CO_2 gefüllten Lampe, dann die anderen in der obigen Reihenfolge. L. BLEEKRODE (*Phil. Mag.* [5] **38**, (1894) 81; *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 4). — Wird durch glühendes Bor unter B. von Kohle und B_2O_3 reduziert. R. LORENZ (*Ann.* **247**, 226; *Ber.* **21**, *Ref.* 702; *J. B.* **1888**, 84).

Zerfällt beim Erhitzen mit C unter B. von Kohlenoxyd. DE SAUSSURE. Wird harte Kohle in CO_2 durch ein Knallgasgebläse oder durch ein mit CO und O gespeistes erhitzt, so verschwindet sie allmählich und ohne Zeichen von Erweichung. Die Verunreinigungen, die auch durch anhaltendes Erhitzen in Cl nicht vollständig entfernt werden konnten, schmolzen dabei zu Kügelchen zusammen, die vor dem Lötrohre mit Na_2CO_3 eine klare Perle gaben. JACQUELAIN (*Compt. rend.* **24**, 1050; *Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 459; *J. B.* **1847/48**, 333). Kohle ist bei vollständigem Ausschluß von H oder W. nicht imstande, CO_2 zu reduzieren. DUBRUNFAUT. Bei Silberschmelzhitze vermag Kohle CO_2 noch nicht zu reduzieren. UNGER. Vollkommen trockenes CO_2 verwandelt sich beim Überleiten über vollständig wasserfreie Holzkohle bei heller Rotglut in CO. Ist dabei die Kohle im Überschusse vorhanden, so verschwindet das CO_2 vollständig. Eine nicht mit Cl bei Rotglut behandelte Kohle liefert stets ein Gas, welches Spuren von H enthält. DUMAS (*Compt. rend.* **75**, 511; *Dingl.* **206**, 130; *Ber.* **5**, 829; *J. B.* **1872**, 219). — Die Reduktion von CO_2 zu CO durch Kohle ist eine thermonegative Rk.: (CO)O + C = CO + CO . . . . —36700 cal. Sie ist unvollständig bei starker Glut. Im vorgelegten Barytwasser entsteht stets ein dicker Nd., wie langsam der Strom von CO_2 auch gehen mag. Auch bei halbstündiger Berührung des CO_2 mit glühender Kohle im verschlossenen, auf einem Verbrennungsofen erhitzten Glasrohre fand beim Austreiben durch einen vom CO_2 befreiten Luftstrom immer noch eine so beträchtliche Fällung von $BaCO_3$ statt, daß hierzu auch solches CO_2 mitgewirkt haben mußte, das unter den anfänglichen Versuchsbedingungen trotz der Glühhitze von der Kohle zunächst absorbiert worden war und dann erst langsam, aber nicht vollständig verändert wurde. B. RATHKE (*Abh. Naturf.*

Halle, **15**; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, 183; *J. B.* **1881**, 1106; **1882**, 250; *C.-B.* **1882**, 33). — Die untere Temperaturgrenze der Rk.: $CO_2 + C = 2CO$ liegt bei ungefähr 550°. Eine Steigerung der Temp. bedingt zunächst eine schnelle Zunahme der Umsetzung, bis die Mitteltemp. gleich der Umsetzungstemp. geworden ist. Andererseits hängt die Umsetzung von der Dauer der Berührung des CO mit der glühenden Kohle ab; eine Verlängerung der glühenden Schicht bedingt daher unter sonst gleichen Umständen eine Zunahme, und eine Vermehrung der Geschwindigkeit des Gasstromes aus demselben Grunde eine Verminderung der Umsetzung. Der Verlauf der Rk. wird im wesentlichen durch die mit ihr verknüpfte bedeutende Wärmebindung (—39780 cal.) bedingt. Bei der ziemlich niedrig gelegenen Temperaturgrenze der beginnenden Umsetzung wirken hohe Tempp. so überaus günstig durch den höheren Wärmeinhalt der reagierenden Körper, welcher die Wärmeausgabe für die Umsetzung größtenteils zu decken vermag. Ferner wirkt die Kohle nicht allein als ein an der Umsetzung beteiligter Stoff, sondern wesentlich auch als Wärmezuleiter, dessen Wirksamkeit mit wachsender Schichtlänge zunimmt. Daher kann die Kohleschicht bis zu einem gewissen Grade durch chemisch indifferente Stoffe ersetzt werden, welche nur schnellen Ersatz für die bei der Umsetzung verbrauchte Wärme leisten. A. Naumann u. C. Pistor (*Ber.* **18**, 1647; *J. B.* **1885**, 454). — O. Boudouard (*Compt. rend.* **128**, 824; *C.-B.* **1899** I, 962; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, 465; *C.-B.* **1899** II, 10) erhitzte mit C und CO_2 gefüllte Röhren 8 Min. bis 12 Stunden lang auf 650° und erhielt folgende Resultate:

Zeit	I. Holzkohle		II. Kohle, welche durch Zers. von CO erhalten worden war.	
	CO_2	CO	CO_2	CO
8 Min.	81.8	18.2	93.0	7.0
64 „	71.7	28.3	88.1	11.9
6 Stunden	65.2	34.8	70.9	29.1
8 „	63.1	36.9		
9 „	62.4	37.6	69.2	30.8
12 „	61.5	38.5		

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß der Verlauf der Rk. bei den verschiedenen Kohlen derselbe ist; in der II. Versuchsreihe ist nur die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner. Die Zers. des CO_2 verläuft nicht vollständig. Die Grenze, bis zu welcher man gelangt, ist dieselbe, welche bei der Zers. des CO durch Metalloxyde (s. S. 577) mit 61 % CO_2 und 39 % CO erreicht wird. O. Boudouard. Bei 800° ist der Reaktionsverlauf ebenfalls derselbe, nur die Geschwindigkeit eine andere. Auch hier verläuft die Zers. des CO_2 nicht vollständig, sondern die Grenze ist, wie bei der Zers. des CO durch Metalloxyde (s. S. 577), erreicht, wenn das Gasgemisch 93 % CO und 7 % CO_2 enthält. Bei 925° bleibt in dem Gasgemenge nur noch ein Gehalt von 4 % CO_2 zurück. O. Boudouard (*Compt. rend.* **128**, 1524; *C.-B.* **1899** II, 244; *Bull. soc. chim.* [3] **21**, 713; *C.-B.* **1899** II, 516). Der mittlere Geschwindigkeitskoeffizient der Rk.: $CO_2 + C = 2CO$ ergibt sich bei Anwendung eines Kohlenstabes von 5.9 bzw. 11.6 qcm Oberfläche zu 1.27 bzw. 1.29 zwischen 824° und 900°. P. Farup (*Z. anorg. Chem.* **50**, 276; *C.-B.* **1906** II, 1234). — Bei der Einw. von CO_2 auf Kohle entsteht bei Tempp. unter 450° praktisch kein CO; bei Tempp. über 950° ist die Umwandlung von CO_2 in CO vollständig. O. Boudouard (*Ann. Chim. Phys.* [7] **24**, 5; *C.-B.* **1901** II, 754). B. von CO bei Ggw. von C tritt zwischen 230° und 400° nicht ein. P Sabatier u. J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 294; *C.-B.* **1903** I, 1247). Bei elektrischem Erhitzen von Kohle mit CO_2 unter Druck wird fast ausschließlich CO gebildet. C. A. Parsons (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 532; *C.-B.* **1907** II, 1388).

Erhitztes K und Na reduziert CO_2 unter Erglühen, Abscheidung von Kohle und B. von Karbonat. H. Davy; Gay-Lussac u. Thénard (*Recherches* **1**, 266). — Na nimmt trockenes CO_2 bei 360° unter B. von $Na_2C_2O_4$ auf. Drechsel (*Ann.* **146**, 141; *J. B.* **1868**, 532). — Vgl. a. S. 669.

Mg verbrennt in CO_2 bei Rotglut mit starker Lichterscheinung und unter Abscheidung von Kohle. J. PARKINSON (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 125 u. 309; *Z. Chem.* [2] **3**, 241 u. 447; *C.-B.* **1867**, 879; *J. B.* **1867**, 195). Ein an der Luft erhitztes Magnesiumband brennt in CO_2 weiter. Um den hierbei sich abscheidenden C besser sichtbar zu machen, behandelt man das MgO nach erfolgter Rk. mit verd. Salpetersäure. FR. KESSLER (*Ber.* **2**, 369; *J. B.* **1869**, 193). Um die Verbrennung des Mg in CO_2 nachzuweisen, füllt man einen Argandlampenzylinder mit CO_2 und führt dann einen Draht von glühendem Mg so ein, daß dieser mehrmals die Wände des Zylinders berührt. Dabei setzt sich MgO und Kohle in reichlichem Maße ab. WARTHA (*Ber.* **4**, 94; *J. B.* **1871**, 196). Beim Weiterbrennen eines Bandes von entzündetem Mg in CO_2 ist die Menge des abgeschiedenen C nur gering. Es bildet sich viel CO. Beim Erhitzen von Magnesiumband oder -draht in CO_2 vollzieht sich die Reduktion nicht viel leichter, ungleich leichter dagegen bei Anwendung von Magnesiumpulver. Das wesentliche Prod. der Rk. ist auch hier ein schwarzes Gemenge von C und MgO; CO entsteht sekundär durch die Einw. von CO_2 auf den glühenden Kohlenstoff. CL. WINKLER (*Ber.* **23**, 2642; *C.-B.* **1890** II, 643). S. a. H. CRETIER (*Z. anal. Chem.* **13**, 1; *J. B.* **1874**, 1002); T. L. PHIPSON (*Chem. N.* **93**, 119; *C.-B.* **1906** I, 1396). Vgl. ferner S. 670.

Al verbrennt in CO_2 unter B. von Al_4C_3. Durch die Ggw. von $AlCl_3$ oder AlJ_3 wird die Rk. erleichtert. GUNTZ u. MASSON (*Compt. rend.* **124**, 187; *C.-B.* **1897** I, 454). Vgl. a. S. 670. — Aus seinem Amalgam durch Dest. in der Luftleere gewonnenes Mn brennt in CO_2 mit derselben Leichtigkeit wie in CO und gibt MnO. GUNTZ (*Compt. rend.* **114**, 115; *Ber.* **25**, *Ref.* 104; *C-B.* **1892** I, 375). Verhalten von CO_2 gegen Pb bei Ggw. von H_2O, s. S. 670. — Zerfällt beim Glühen mit Fe unter B. von FeO oder Fe_2O_3 und unter Abscheidung von Kohle. DE SAUSSURE. — Beim Glühen von Eisendraht in CO_2 bilden sich FeO und CO. G. TISSANDIER (*Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 702; *Compt. rend.* **74**, 531; *Ber.* **5**, 218; *J. B.* **1872**, 246). Ein langsamer Strom von trockenem CO_2 wird durch hellrotglühendes Fe teilweise in CO umgewandelt; ein beträchtlicher Anteil von CO_2 bleibt jedoch unverändert oder wird regeneriert. DUMAS (*Compt. rend.* **75**, 511; *Dingl.* **206**, 130; *J. B.* **1872**, 220). Beim Überleiten von CO_2 über schwach rotglühendes Fe werden, solange noch Fe vorhanden ist, $^2/_3$ des Gases reduziert. J. BRAITHWAITE (*Chem. N.* **72**, 211; *C.-B.* **1895** II, 1067; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 7). Zwischen 330° und 450° wird CO_2 von Fe nicht merklich reduziert. P. SABATIER und J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 294; *C.-B.* **1903** I, 1247). — Vgl. a. S. 670.

Schwammförmiges Ni entwickelt bei schwacher Rotglut CO. In 40 Min. wurden 40 ccm Gas erhalten, das zu 90% aus CO bestand. L. BELL (*Chem. N.* **23**, 258 u. 267; *J. B.* **1871**, 265). B. von CO durch fein verteiltes Ni tritt zwischen 230° und 400° nicht ein. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS. — Cu reduziert CO_2 schon bei dunkler Rotglut zu CO. Eine 10 bis 15 cm lange Schicht von Cu (aus gekörntem CuO durch H reduziert) reduzierte 50 ccm CO_2 in $^1/_4$ Stunde. H. LIMPRICHT (*Ann.* **108**, 46; *J. B.* **1858**, 596; *J. prakt. Chem.* **76**, 96; *C.-B.* **1859**, 126). Reines Cu zers. CO_2 weder bei dunkler, noch bei heller Rotglut zu CO; wohl aber, wenn das Cu auch nur wenig Fe oder Messing enthält. A. PERROT (*Compt. rend.* **48**, (1859) 53; *Ann.* **109**, (1859) 304; *J. B.* **1858**, 597). S. a. O. L. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 97; *J. B.* **1858**, 597). CO_2 wird durch poröses schwammiges (aus CuO reduziertes) Cu nicht unerheblich (zu 1.3%) zu CO zers., durch Kupferdrehspäne nur sehr unvollkommen (zu 0.05%). E. LAUTEMANN (*Ann.* **109**, (1859) 301; *J. B.* **1858**, 597). Cu zers. selbst bei stärkerer Rotglut CO_2 nur bei anhaftendem Wasserstoff.

A. SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **34**, 27; *J. prakt. Chem.* **76**, 480; *C.-B.* **1859**, 328; *J. B.* **1858**, 598). S. a. LAUTEMANN (*Ann.* **113**, 238; *Répert. Chim. appl.* **2**, 163; *Z. Chem.* **1860**, 396; *J. B.* **1860**, 68); G. NEUMANN (*Monatsh.* **13**, 40; *Ber.* **25**, *Ref.* 364; *C.-B.* **1892** I, 826). — Bei Ggw. von Hg zerfällt CO_2 beim Durchschlagen elektrischer Funken unter B. von HgO und Abscheidung von Kohle. DE SAUSSURE. Hg verdunstet in CO_2 bei 0° zu 55 mg, bei 10° zu 90 mg, bei 20° zu 145 mg pro ccm. Seine Tension in CO_2 ist bei 0°: 0.0047 mm, bei 10°: 0.008 mm, bei 20°: 0.013 mm. J. D. VAN DER PLAATS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **5**, 149; *J. B.* **1886**, 99). — Kaliumamalgam nimmt trockenes CO_2 bei 360° unter B. von $K_2C_2O_4$ auf. DRECHSEL. — Vgl. a. S. 670. — In CO_2 zerstäubt bis 1300° weder ein reiner Platindraht noch ein Platinrhodiumdraht, dagegen beginnt letzterer bei 1400° zu zerstäuben. J. LANGMUIR (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1357; *C.-B.* **1907** I, 7). Die Zerstäubung des Ir in CO_2 nimmt mit steigender Temp. weit schneller zu als in einem bestimmten Gemische von O und Stickstoff. F. EMICH (*Monatsh.* **26**, 1101; *C.-B.* **1905** II, 1238). Bei der Reduktion von CO_2 durch Wasserstoffpalladium entsteht Formaldehyd. A. BACH (*Compt. rend.* **126**, 479; *C.-B.* **1898** I, 605; *J. russ. phys. Ges.* **30**, 297; *C.-B.* **1898** II, 473).

δ) *Gegen Wasser und Wasserstoffperoxyd.* — CO_2 und W. verbinden sich im Elektrisator zu H.COOH unter Entbindung von O, und der O oxydiert das W. weiter zu H_2O_2. Im Anfange vergrößert sich das Vol. (B. von O), dann findet langsam Kontraktion statt; erst nach drei Stunden zeigt das Manometer 400 mm Wassersäule. S. M. LOSANITSCH u. M. Z. JOVITSCHITSCH. — Wirkt dunkle Entladung auf feuchtes CO_2, so erhält man CO, H.COOH, H_2O_2, O und etwas O_3, sowie nach längerer Versuchsdauer sehr geringe Mengen von H.CHO. Bei Betrieb des Induktoriums mit Wechselstrom fehlen H_2O_2 und O_3. Es muß also die B. von O_3 mit derjenigen von H_2O_2 im Zusammenhange stehen. Sobald CO auftritt, setzt die Rk.: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ein und schafft die Möglichkeit einer Oxydation des H durch O_3 nach: $2H_2 + 2O_3 = 2H_2O_2 + O_2$. Da die Ozonisierung des O schneller verläuft als die Spaltung des W. durch CO, so enthält das Gasgemisch nach Beendigung des Vers. noch freies O_3, aber keinen oder nur äußerst wenig freien H. Für diese Deutung sprechen folgende Tatsachen, welche gleichzeitig die B. der H.COOH nach der Formulierung: $2CO_2 + 2H_2O = 2H.COOH + O_2$ als unwahrscheinlich erscheinen lassen: 1. Bei kürzeren Verss. mit Wechselstrom entsteht Ameisensäure noch nicht bis zur nachweisbaren Menge, und es verhält sich das gebildete Vol. CO zu dem des O genau wie 2 : 1, entsprechend: $2CO_2 = 2CO + O_2$. Läßt man den Vers. weiter gehen, so nimmt CO im Verhältnis zum O, welcher nicht weiter reagiert, ab, und zwar entspricht diese Abnahme der B. von H.COOH. W. wird noch nicht durch CO gespalten. 2. Bei Betrieb des Induktoriums mit Gleichstrom ist der im Gasgemisch befindliche O schwach ozonhaltig, H_2O_2 reichlich vorhanden, ebenso H.COOH. Aber obgleich durch die Entstehung der letzteren CO verschwunden ist, so ist doch das Verhältnis des Vol. des CO zu demjenigen des O erheblich größer als 2 : 1 und nähert sich 3 : 1. Die Abnahme der Menge von O beruht nur zum kleineren Teil auf der B. von freiem O_3, dessen Menge immer nur zum qualitativen Nachweise ausreichte. Wohl aber ist die relativ starke Peroxydbildung Veranlassung zu der Verschiebung der Volumverhältnisse, welche noch ausgeprägter wird, wenn man das zur B. von H.COOH verbrauchte CO als freies CO in Rechnung setzt; das Verhältnis erreicht dann einen größeren Wert als 5 : 1. Es wird also O absorbiert, wahrscheinlich als O_3. 3. CO und W. liefern sowohl mit Wechselstrom als auch mit Gleichstrom CO_2 und H, auch wenn man dem CO direkt mehr als das doppelte Vol. CO_2 oder H zugesetzt hat. Bei den Verss. mit reinem CO_2 und W. tritt nun CO auf, und es müßte demgemäß freier H entstehen, wenn er nicht durch Oxydation vernichtet wird. Diese Oxydation kann zu W. oder zu H_2O_2 führen. Bei Gleichstrom erfolgt höchstwahrscheinlich Oxydation des H durch O_3 zu H_2O_2. 4. CO und H vereinigen sich unter dem Einfluß der Entladung leicht zu H.CHO. Letzterer aber befindet sich unter den Reaktionsprodd. des feuchten CO_2 erst nach längerer Versuchsdauer in sehr geringer Menge, während H_2O_2 alsbald auftritt. Es muß also die Vereinigung von H und O_3 weit schneller verlaufen als die B. des H.CHO. Setzt man daher dem CO_2 sogleich H im Überschusse

für die B. von H_2O_2 zu, so entsteht außer dem H_2O_2 reichlich H.CHO. Bei der Zers. von feuchtem CO_2 spielen sich also folgende Rkk. ab: $2CO_2 = 2CO + O_2$; $CO + H_2O = H.COOH$; $CO + H_2O = CO_2 + H_2$; $3O_2 = 2O_3$; $2H_2 + 2O_3 = 2H_2O_2 + O_2$; $H_2 + CO = H.CHO$. Entfernt man den O dauernd aus dem Gemische durch Sauerstoffdepolarisatoren (Aldehyde, Pyrogallussäure, auch Chlorophyll) sodaß er den H durch B. von H_2O_2 nicht vernichten kann, so entsteht reichlicher H.CHO. Alle Entladungsreaktionen spielen sich in den Gasen, nicht in den Fll. ab. W. Löb (*Z. Elektrochem.* **11**, 750; **12**, 288; *C.-B.* **1905** II, 1609; **1906** I, 1556). Vgl. a. W. Löb (*Ber.* **37**, 3595; *C.-B.* **1904** II, 1549).

Verhalten gegen H_2O_2: T. L. Phipson (*Chem. N.* **50**, 37 u. 288; *J. B.* **1884**, 1430). Vgl. a. S. 670.

ε) *Gegen Hydride.* — Die Hydride von K, Rb, Cs und Na reagieren mit abs. trockenem CO_2 bei gewöhnlicher Temp. nicht. Bei Ggw. der geringsten Spuren von Wasserdampf (es genügt der von einer Spur Eis bei -85^0 entwickelte Dampf) reagiert KH_2 mit CO_2 zwischen -85^0 und $+54^0$ sofort unter B. von Formiat. H. Moissan (*Compt. rend.* **136**, 723; *C.-B.* **1903** I, 960; *Bull. soc. chim.* [3] **29**, 449; *C.-B.* **1903** II, 868; *Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, 323; *C.-B.* **1905** II, 1664). CaH_2 gibt CH_4 nach: $4CaH_2 + 2CO_2 = CH_4 + 4CaO + C + 2H_2$. M. Mayer u. V. Altmayer (*Ber.* **41**, 3074; *C.-B.* **1908** II, 1244).

ζ) *Gegen Stickstoffverbindungen.* — Wasserfreies NH_3 gibt mit CO_2 bei mittlerer Temp. $(NH_4)CO_2(NH_2)$ und erst bei höherer Temp. $CO(NH_2)_2$ und $(NH_4)_2CO_3$. Wöhler (*Pogg.* **12**, (1828) 253; **15**, (1829) 619). Mit CaO getrocknetes NH_3 und mit P_2O_5 getrocknetes CO_2 vereinigen sich nicht. R. E. Hughes u. F. Soddy (*Chem. N.* **69**, 138; *Ber.* **27**, *Ref.* 726; *C.-B.* **1894** I, 815). — Reagiert auf KNH_3 und $NaNH_3$ unterhalb -50^0 ausschließlich unter B. von $NH_2.COONa$. Bei weniger niedriger Temp. bildet sich mit KNH_3 zwischen -10^0 und -5^0, mit $NaNH_3$ zwischen -35^0 und -25^0 gleichzeitig auf Kosten des frei werdenden H Alkaliformiat. E. Rengade (*Compt. rend.* **138**, 629; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 565; *C.-B.* **1904** I, 1066; II, 22). Bei Überleiten von trockenem CO_2 über $NaNH_2$ tritt auch schon bei gelindem Erhitzen Rk. unter Entw. von NH_3 und B. von Cyanamid ein. Beilstein u. Geuther (*Ann.* **108**, 88; *J. B.* **1858**, 119; *J. prakt. Chem.* **76**, 113; *C.-B.* **1859**, 122). Die Rk. verläuft nach: $NaNH_2 + CO_2 = NaCO_2(NH_2)$; $NaCO_2(NH_2) = NaNCO + H_2O$; $NaNCO + NaNH_2 = Na_2CN_2 + H_2O$. E. Drechsel (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 203; *J. B.* **1877**, 343). Die B. des Cyanamids kann auch bei Ggw. von W. erfolgen. Wird in einen Zylinder, welcher etwas 60^0 bis 100^0 w. W. enthält, ein kontinuierlicher Strom von CO_2 eingeleitet und dann fein gepulvertes $NaNH_2$ eingeführt, so bildet sich unter Flammenerscheinung Cyanamid. W. Ph. Winter (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1484; *C.-B.* **1905** I, 139). Bei heftigem Glühen von Mg_3N_2 in CO_2 entstehen Cyan, CO und Kohle. Briegleb u. Geuther (*Ann.* **123**, 228; *Z. Chem.* **1862**, 476; *C.-B.* **1862**, 791; *J. B.* **1862**, 103).

η) *Gegen Schwefelverbindungen.* — Ein Gemenge von CO_2 und H_2S zerfällt beim Hindurchleiten durch glühende Röhren hauptsächlich in CO, H_2O und freien S (ob die Zers. nach: $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$, oder möglicherweise nach: $CO_2 + H_2S = COS + H_2O$ vor sich geht, läßt sich endgültig nicht entscheiden, da COS beim Erhitzen in CO und S zerfällt), H. Köhler (*Ber.* **11**, 205; *J. B.* **1878**, 227); bei heller Rotglut in obige Stoffe, H_2 und COS nach $8CO_2 + 9H_2S = 3COS + 5CO + H_2 + 8H_2O + 6S$. Eine B. von Kohlenwasserstoffen findet nicht statt. A. Gautier (*Compt. rend.* **143**, 7; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 939; *C.-B.* **1906** II, 586 u. 1805). — Werden gleiche Vol. CO_2 und SO_2 $2^1/_2$ Stunden lang der Einw. elektrischer Funken ausgesetzt, so tritt eine Kontraktion von $19^0/_0$ ein. Das rück-

ständige Gas besteht noch aus 31 Vol. SO_2, 30 Vol. CO_2 und 20 Vol. CO. Jedes Gas zers. sich für sich; der durch Dissoziation des CO_2 frei werdende O verbindet sich mit dem SO_2 zu Schwefelsäureanhydrid. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *Ber.* **16**, 566; *J. B.* **1883**, 333). — Leitet man CO_2 durch die Lsg. eines Sulfhydrats, so wird unter B. des entsprechenden primären Karbonats allmählich der gesamte H_2S ausgetrieben; aus $Ca(SH)_2$ fällt zuerst $CaCO_3$ [vgl. a. E. BERL u. A. RITTENER (*Z. angew. Chem.* **20**, 1637; *C.-B.* **1907** II, 1941)], das sich dann in $Ca(HCO_3)_2$ verwandelt und löst. L. A. BUCHNER (*Repert.* **61**, (1833) 19). — Reagiert auf 95%ige alkoh. Lsgg. von KSH unter Entw. von H_2S und B. von $KOCO_2C_2H_5$ und $KHCO_3$ nach: $KSH + CO_2 + C_2H_5OH = KOCO_2C_2H_5 + H_2S$ und: $KSH + CO_2 + H_2O = KHCO_3 + H_2S$. B. HOLMBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 239; *C.-B.* **1906** I, 1538). — Die Einw. auf Na_2S bei 14° und 80° gibt $NaHCO_3$ nach: $Na_2S + CO_2 + H_2O = NaSH + NaHCO_3$ und: $NaSH + CO_2 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + H_2S$. E. BERL u. A. RITTENER. Erhitzt man Kaliumpolysulfid in CO_2, so sublimiert S, und das entwickelte Gas enthält ungefähr 3% eines Gemenges von CO, SO_2 und Oxysulfid. BERTHELOT (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *Ber.* **16**, 566; *J. B.* **1883**, 335).

ϑ) *Gegen Phosphorverbindungen.* — Preßt man gleiche Vol. von CO_2 und PH_3 bei Ggw. von W. zusammen, so erhält man eine weiße Kristallmasse, die noch bei +22° existenzfähig ist und deshalb kein Gemenge von Kohlensäurehydrat, welches sich schon bei 7° zers., und Phosphorwasserstoffhydrat sein kann. L. CAILLETET u. BORDET (*Compt. rend.* **95**, 58; *Ber.* **15**, 2227; *J. B.* **1882**, 14). Beim Durchleiten eines Gemenges von CO_2 und PH_3 durch schwach oder stärker glühende Glasröhren läßt sich weder die B. von Kohlenwasserstoffen C_nH_n noch die von CH_4 mit Sicherheit nachweisen. Bei heller Rotglut entstehen CO und freier Wasserstoff. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, 69; *Compt. rend.* **46**, 1102 u. 1161; *C.-B.* **1858**, 535; *J. B.* **1858**, 216). — Aus einer Mischung von PH_3 und CO_2 wird beim Durchleiten durch eine rotglühende Glasröhre kein C abgeschieden. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367). — Reagiert mit P_4O_6 anscheinend weder bei gewöhnlicher Temp. noch in der Wärme. T. E. THORPE u. A. E. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **59**, 1019; *Ber.* **24**, *Ref.* 367; *Chem. N.* **64**, (1891) 304; *C.-B.* **1892** I, 147).

ι) *Gegen Oxyde und Salze.* — Verhalten gegen die Oxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle, s. B. der Karbonate, S. 679. — Glühendes SnO verwandelt in CO. Bei einer 10 cm langen Schicht von SnO, das in einer Verbrennungsröhre zum Glühen erhitzt wurde, wurden beim Durchleiten von CO_2 innerhalb 20 Minuten 100 ccm CO erhalten. Noch schneller ging die B. des CO vor sich, als ein Gemenge von SnO und Na_2CO_3, welches vorher zum Glühen erhitzt worden war, angewendet wurde. Auch beim Glühen eines Gemenges von $FeCl_3$ und Na_2CO_3 in trockenem CO_2 konnte CO nachgewiesen werden. A. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **18**, 428 u. 559; *J. B.* **1879**, 230 u. 1034). — Absorptionsvermögen des PbO für CO_2 aus der Luft: FOERSTER (*J. prakt. Chem.* **82**, (1861) 317; *J. B.* **1860**, 62). — Spateisenstein und FeO werden durch CO_2 ohne Abscheidung von Kohle sofort in das magnetische Oxyd verwandelt. L. GRUNER (*Compt. rend.* **73**, 28; *Instit.* **39**, 12; *Z. Chem.* [2] **7**, 347; *C.-B.* **1871**, 524; *J. B.* **1871**, 267). Beim Überleiten von CO_2 über schwach rotglühendes Fe werden 2/3 des Gases reduziert, solange noch Fe vorhanden ist, 1/3 solange noch FeO vorliegt, und nichts mehr, wenn Fe_3O_4 sich in der Röhre befindet. I. BRAITHWAITE (*Chem. N.* **72**, 211; *C.-B.* **1895** II, 1067; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 7). Vgl. a. S. 671.

CO_2 macht aus NH_4NO_2 salpetrige Säure frei, D. HUIZINGA (*J. prakt. Chem.* **102**, 193; *J. B.* **1867**, 179); nur, wenn es Spuren von HCl enthält.

von Gorup-Besanez (*Ann.* **161**, 232; *J. B.* **1872**, 192). — CO_2 vermag aus $NaNO_2$ salpetrige Säure nicht, L. Meunier (*Compt. rend.* **137**, (1903) 1264; **138**, (1904) 502; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 152; *C.-B.* **1904** I, 439, 856 u. 874), doch zu verdrängen. C. Marie u. R. Marquis (*Compt. rend.* **138**, 367 u. 694; *C.-B.* **1904** I, 783 u. 1058). Setzt N_2O_3 aus Lsgg. von KNO_2, $NaNO_2$ und $AgNO_2$ in Freiheit. R. B. Moore (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 959; *C.-B.* **1904** II, 971). — $KHSO_3$ und K_2SO_3 geben bei Rotglut Sulfat, Polysulfid und wenig Karbonat. — K_2SO_4 und CO_2 wirken bei Rotglut nicht aufeinander ein. Bei höherer Temp. wird man jedoch der Dissoziation des K_2SO_4 Rechnung tragen müssen. Berthelot (*Compt. rend.* **96**, 298; *Bull. soc. chim.* [2] **40**, 362; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, 547; *Ber.* **16**, 566; *J. B.* **1883**, 334).

Ein Gemenge von $SiFl_4$ und CO_2 wird beim Durchleiten durch eine rotglühende Glasröhre nicht verändert. G. Gore (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367). — NaCl wird in Lsg. unter B. von HCl zerlegt. H. Müller (*Ber.* **3**, (1870) 40). Eine Lsg., welche 5% NaCl und 0.001% Methylviolett enthält, entfärbt sich beim Einleiten von CO_2. Schulz (*Pharm. C.-H.* **31**, 63; *C.-B.* **1890** I, 461). Die Ursache der Entfärbung liegt darin, daß das Methylviolett durch NaCl und auch durch andere Salze ausgefällt wird. Röhmann u. Malachowsky (*Pharm. C.-H.* **31**, 63; *C.-B.* **1890** I, 461). — Neutrale verd. Lsgg. von $BaCl_2$ oder $CaCl_2$ werden durch CO_2 unter 45 bzw. 40 Atm. Druck nicht verändert. N. Beketoff (*Z. Chem.* [2] **1**, 376; *J. B.* **1865**, 14). — Entwickelt aus $PbCl_2$ bei 400° bis 500° schwach aber regelmäßig Chlor. W. Spring (*Ber.* **18**, 344; *J. B.* **1885**, 16). Ruft in der wss. Lsg. von $PbCl_2$ einen Nd. von Bleichlorokarbonat hervor. H. Müller. — Zers. Hypochlorite unter Entw. von Cl_2O, Balard (*Ann. Chim. Phys.* **57**, (1834) 225; *Ann.* **14**, (1835) 167 u. 298; *J. prakt. Chem.* **4**, (1835) 152); unvollständig, wenn Cl_2O in der Fl. gelöst bleibt; zur vollständigen Zers. ist Abdestillieren des Cl_2O und wiederholtes Einleiten von CO_2 nötig. Gay-Lussac (*Compt. rend.* **14**, 927; *Ann.* **43**, (1842) 153). Aus mit einer wss. Lsg. von HOCl neutralisiertem Barytwasser fällt CO_2 quantitativ $BaCO_3$, während HOCl in Lsg. bleibt. Williamsson (*Ann.* **54**, (1845) 133; *Berz. J. B.* **23**, (1844) 63). CO_2 fällt beim Einleiten in eine wss. Lsg. von Chlorkalk die Hälfte des Ca als $CaCO_3$ und bildet freie HOCl. So wirkt CO_2 der Luft auch auf festen Chlorkalk, wenn er an der Luft feucht wird und sich in $CaCl_2$ verwandelt. Kolb (*Ann. Chim. Phys.* [4] **12**, 266; *J. B.* **1867**, 192, 837 u. 909). CO_2 entwickelt beim Durchleiten durch eine wss. Lsg. von Chlorkalk Cl und scheidet $CaCO_3$ ab, sodaß neben $Ca(HCO_3)_2$ nur wenig $CaCl_2$ gelöst bleibt. Gaultier de Claubry. Wss. Lsg. von Chlorkalk entwickelt an der Luft allmählich Cl und bedeckt sich mit einer Rinde von $CaCO_3$; zerstört man diese, so erfolgt nach einigen Wochen die Zers. in $CaCO_3$ und Cl vollständig, bleibt dagegen die Rinde unberührt, so zersetzt sich die Fl., wie in verschlossenen Gefäßen, langsam in von Cl freien O und $CaCl_2$. Morin. Aus Chlorkalk macht CO_2 nur Cl frei. C. Göpner (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, 441; *J. B.* **1871**, 249). — Zersetzt Chlorite. Millon (*Ann. Chim. Phys.* [3] **7**, 298; *Ann.* **46**, (1843) 281). — KJ wird bei Ggw. von W. durch CO_2 zersetzt. H. Struve (*Ber. Wien. Akad.* [II] **68**, 432; *J. B.* **1873**, 267); G. Pellagri (*Gazz. chim. ital.* **7**, 297; *Ber.* **10**, 1383; *J. B.* **1877**, 1052). Ganz reines KJ wird bei gewöhnlicher Temp. nicht zers., aber aus Lsgg. von KJ wird bei erhöhter Temp. HJ in Freiheit gesetzt. G. Papasogli (*Gazz. chim. ital.* **11**, 277; *Ber.* **14**, 2303; *J. B.* **1881**, 205). — Wirkt auf KJO_3 nicht ein. Ist dieses KJ in geringsten Mengen beigemischt, so wird durch CO_2 Jod in Freiheit gesetzt. G. Papasogli; C. F. Cross (*Chem. N.* **44**, 141; *Ber.* **14**, 2421; *J. B.* **1881**, 1030. Die Einw. verläuft anfänglich schnell und dann immer langsamer, bis die Jodausscheidung nach drei Tagen vollständig aufhört. Trotzdem ist die Zers. sehr unvollständig. M. Gröger (*Z. angew. Chem.* **1890**, 353; *Ber.* **23**, *Ref.* 597; *C.-B.* **1890** II, 217).

Die tertiären Phosphate von K, Na, NH_4, Ca, Ba und Mg verbinden sich in Ggw. von W. unter Druck mit CO_2 zu dreibasischen *Karbonophosphaten*, $(M^I_2HPO_4)_2,2CO_2,2M^IHCO_3$, welche indessen beim Eindunsten der Lsg. in der Luftleere oder bei gelindem Erwärmen in die sekundären Phosphate und die primären Karbonate zerfallen: $2M^I_3PO_4 + 4H_2CO_3 = (M^I_2HPO_4)_2, 2CO_2, 2M^IHCO_3 + 2H_2O$ und: $(M^I_2HPO_4)_2,2CO_2,2M^IHCO_3 = 2M^I_2HPO_4 + 2M^IHCO_3 + 2CO_2$. Die Karbonophosphate sind nur in Lsg. existenzfähig und zersetzen sich in dieser in Berührung mit Luft immer mit größerer oder geringerer Schwierigkeit. Alle anderen sekundären oder tertiären Phosphate sind in dem unter Druck mit CO_2 gesättigten W. mehr oder weniger l., ohne irgendwelche Umwandlung dabei zu erleiden. — Diejenigen Phosphate, deren Basen primäre Karbonate geben, sind die einzigen, welche Karbonophosphate zu bilden vermögen. Auch die sekundären Phosphate derjenigen Metalle, deren tertiäre Phosphate Karbonophosphate zu geben imstande sind, können sich bei Ggw. von W. unter Druck mit CO_2 verbinden, doch wird hier bei der Zers. nur das verwendete sekundäre Phosphat regeneriert. Es gibt also zwei Reihen von Karbonophosphaten, nämlich sekundäre von der Zus. $(M^I_2HPO_4)_2,2CO_2$ und tertiäre von der Zus. $(M^I_2HPO_4)_2,2CO_2,2M^IHCO_3$. Letztere sind wegen der Ggw. des Bikarbonatmoleküls in CO_2 enthaltendem W. schwerer l. als die sekundären. A. BARILLÉ (*Compt. rend.* **137**, 566; *C.-B.* **1903** II, 1105). — CO_2 scheint die Wrkg. von W. auf $CaHPO_4$ nicht zu beeinflussen, erhöht aber bei $Ca(HPO_4)_2$ und $Ca_3(PO_4)_2$ die Menge der gelösten Phosphorsäure. F. K. CAMERON u. A. SEIDELL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1454; *C.-B.* **1905** I, 67).

CO_2 in hinreichendem Überschusse vermag B_2O_3 aus Boraten zu vertreiben und es bei längerer Einw. vollständig zu ersetzen. L. C. JONES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **5**, 442; *Z. anorg. Chem.* **18**, 66; *C.-B.* **1898** II, 314 u. 1032). — Beim Durchleiten von CO_2 mit Dämpfen von $(NH_4)_2CO_3$ durch eine rotglühende Glasröhre wird kein C abgeschieden. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367). Unterss. über das Gleichgewicht zwischen CO_2, $NaHCO_3$ NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 bei Körpertemp.: L. J. HENDERSON u. O. F. BLACK (*Am. J. Physiol.* **18**, 250; **21**, 420; *C.-B.* **1908** I, 1190 u. II, 335). — Trockenes CO_2 ist auf trockenes KCN ohne Einw. Bei Ggw. von W. tritt nach und nach vollständige Zers. unter Entw. von HCN und B. von K_2CO_3 ein. L. NAUDIN u. F. DE MONTHOLON (*Compt. rend.* **83**, 345; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 122; *Ber.* **9**, 1433; *J. B.* **1876**, 308). — Reagiert mit KSCN beim Erhitzen unter B. von S und annähernd proportionalen Mengen von CO und KCNO. Letzteres kann entweder nach: $KSCN = KCN + S$; $KCN + CO_2 = KCNO + CO$ oder nach: $KSCN + CO_2 = KCNO + COS$; $COS \leftrightarrows CO + S$ entstehen. J. MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* **49**, 46; *C.-B.* **1906** I, 1608).

Einw. auf Alkalialuminate, -titanate, -wolframate, -vanadate, -tantalate und -niobate: D. GERASSIMOFF (*J. russ. phys. Ges.* **36**, (1904) 1288; *Z. anorg. Chem.* **42**, (1905) 329; *C.-B.* **1905** I, 718). — Einw. auf Silikate: LIEBIG (*Agrikulturchem.* 6. Aufl., S. 112); DOVERI (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, 40; *J. prakt. Chem.* **42**, 194; *Compt. rend.* **25**, 109; *Phil. Mag.* [3] **31**, 315; *Ann.* **64**, 256; *Pharm. C.-B.* **1847**, 653; *J. B.* **1847/48**, 400); C. BISCHOFF (*Lehrb. Geol.* I, **2**, 511 u. 824); C. STRUCKMANN (*Ann.* **94**, 337; *J. prakt. Chem.* **66**, 161; *Pharm. C.-B.* **1855**, 563; *J. B.* **1855**, 362). — CO_2 vermag unter hohem Kapillardruck (Hunderte von Atm.) Glas zu zers., indem es sich zugleich in W. in enorm hoher Weise auflöst. Wurden 49.453 g Glasfäden 108.735 Tage lang bei Ggw. von W. mit CO_2 imprägniert, so lieferte das durch wiederholtes Ausziehen mit W. erhaltene Filtrat beim Verdampfen einen Rückstand, der sich unter Entw. von CO_2 in HCl löste und dann bei der Analyse 0.8645 g NaCl und 0.0608 g SiO_2 ohne wägbare Mengen von KCl oder $CaCl_2$ gab. Der Zus. nach waren die Glasfäden zu 5.83% zers. worden. R. BUNSEN (*Wied. Ann.*

19, 161; *J. B.* **1886**, 157). — Eine mit Ultramarin versetzte Lsg. von NaCl wird durch CO_2 unter Entw. von H_2S entfärbt, H. WEIL (*Chem. Ztg.* **31**, 285; *C.-B.* **1907** I, 1307); selbst durch stundenlanges Einleiten von CO_2 nicht verändert. P. N. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, 285; *C.-B.* **1907** I, 1307). Jedes Ultramarin wird durch CO_2 unter Entw. von H_2S zersetzt. B. VON SZYSZKOWSKI (*Z. physik. Chem.* **63**, 421; *C.-B.* **1908** II, 1758). — Beim Einleiten von CO_2 in eine Lsg. von K_2CrO_4 bilden sich $K_2Cr_2O_7$ und Kaliumkarbonat. E. SCHWEIZER (*N. Repert.* **3**, 212; *Pharm. C.-B.* **1854**, 624; *J. B.* **1854**, 351); FR. MOHR (*Z. anal. Chem.* **11**, 278; *J. B.* **1872**, 249). S. a. P. SABATIER (*Compt. rend.* **103**, 138; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 294; *J. B.* **1886**, 21).

Schließt man CO_2 mit Natriumphosphat, $FeSO_4$ und etwas W. in eine Röhre ein, so wird es allmählich (auch bei Lichtabschluß) zu CO reduziert. E. N. HORSFORD (*Ber. Wien. Akad.* [II] **67**, 466; *Ber.* **6**, 1390; *J. B.* **1873**, 266). S. a. H. STRUVE (*Ber. Wien. Akad.* [II] **68**, 432; *J. B.* **1873**, 267). Es findet keine B. von CO statt, wenn CO_2 bei Ggw. von Ferrophosphat belichtet wird. E. SHEPHERD (*Chem. N.* **29**, 153; *J. B.* **1874**, 234). — Bei der Dest. einer mit CO gesättigten reinen Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ enthält das Destillat HCN, während sich ein grünlich gefärbter Nd. abscheidet, der wahrscheinlich mit der bei der Einw. von H_2SO_4 auf $K_4Fe(CN)_6$ gebildeten Verb. $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ identisch ist. Läßt man diesen Nd. in der Fl., so ist die Zers. durch CO_2 immer unvollkommen und schreitet nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht fort; filtriert man dagegen den Nd. ab, so macht das CO_2 aus dem Filtrate immer neue Mengen von HCN frei. Die Wrkg. von CO_2 auf $K_4Fe(CN)_6$ ist demnach von der der H_2SO_4 prinzipiell nicht verschieden. G. GIGLI (*Chem. Ztg.* **22**, 775; *C.-B.* **1898** II, 961). — Mit Luft gemischtes CO_2 bildet bei mehrtägigem Einleiten in wss. Lsgg. von $K_4Fe(CN)_6$ $Fe(OH)_3$, K_2CO_3 und HCN nach: $2K_4Fe(CN)_6 + 4CO_2 + 9H_2O + O = 2Fe(OH)_3 + 4K_2CO_3 + 12HCN$, bzw. nach: $2K_3Fe(CN)_6 + 3CO_2 + 9H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3K_2CO_3 + 12HCN$; K_2CO_3 und HCN reagieren weiter unter Entw. von NH_3 und B. von Ameisensäure. J. MATUSCHEK (*Chem. Ztg.* **25**, 815; *C.-B.* **1901** II, 984).

ϰ) *Gegen Uranacetat.* — Läßt man durch eine 1.5%ige Lsg. von Uranacetat teils im Dunkeln, teils am Sonnenlichte CO_2 strömen, so entsteht nur in der belichteten Lsg. eine Fällung, die jedoch aus einem Gemenge von Uranioxyd- und Uranooxydhydrat besteht. Es ist anzunehmen, daß primär Uranperkarbonat bzw. -peroxyd entsteht, das durch den gleichzeitig gebildeten H.CHO zu niederen Sauerstoffverbindungen reduziert wird. A. BACH (*Compt. rend.* **116**, 1145; *Ber.* **26**, *Ref.* 502; *C.-B.* **1893** II, 93; *Arch. phys. nat.* [4] **5**, 401; *C.-B.* **1898** II, 42). Nach 1/2 Stunde beginnt im mäßig starken Sonnenlichte in der von CO_2 durchströmten Flasche mit 1.5%ig. Lsg. von Uranacetat die Trübung, während die gleichzeitig dem Sonnenlichte ausgesetzte Fl. in der verschlossenen Flasche noch klar ist. Aber schon nach einer weiteren halben Stunde zeigt sich auch in der verschlossenen Flasche Trübung, und innerhalb einiger Stunden ist in beiden Flaschen ziemlich gleich erheblicher Nd. entstanden, der sich an der Luft zu gelbem Uranihydroxyd oxydiert. Die Trübung und Abscheidung tritt beim Durchleiten von N genau ebenso schnell ein wie beim Durchleiten von CO_2. Es ist also bisher kein Katalysator gefunden, der ähnlich dem Chlorophyll in den Pflanzen die Reduktion des CO_2 bewirkt bzw. beschleunigt. H. EULER (*Ber.* **37**, 3411; *C.-B.* **1904** II, 1328). Vgl. a. A. BACH (*Ber.* **37**, 3985; *C.-B.* **1904** II, 1619). Die Menge der Zers. während dreier Wochen bei sehr klarem Wetter war ungemein gering. Um die Geschwindigkeit der Rk. zu erhöhen, wurden die Verss. mit starken Konzz. von CO_2 wiederholt. 40 cm lange und 8 bis 10 mm weite Jenaer Glasröhren wurden zu 3/4 mit 1.5%ig. Lsg. von Uranacetat gefüllt, in fl. Luft gekühlt und nach dem Einleiten von CO_2 versiegelt und dem vollen Sonnenlichte ausgesetzt. Beim Erwärmen auf Lufttemp. begann in 15 Min. die

B. eines Nd., und in 24 Stunden war die Rk. beendet. Auf diese Weise wurden Uranperoxyd und H.COOH, aber (wie auch bei Ggw. anorganischer Uransalze) kein H.CHO erhalten. 2%ige Lsgg. von Uransulfat verhielten sich ebenso. Uranlösung gab mit CO_2 im Dunkeln und CO_2-freie Lsg. am Licht keinen Niederschlag. F. L. USHER u J. H. PRIESTLEY (*Proc. Roy. Soc.* [B] **77**, 369; **78**, 318; *C.-B.* **1906** I, 1441; II, 1851). S. dagegen A. J. EWART (*Proc. Roy. Soc.* [B] **80**, 30; *C.-B.* **1908** I, 869); E. MAMELI u. G. POLLACCI (*Atti dei Linc.* [5] **17** I, 739; *C.-B.* **1908** II, 617).

λ) *Gegen organische Verbindungen.* — Aus Mischungen von CO_2 mit Kohlenwasserstoffen wird beim Erhitzen kein C abgeschieden. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367). — CO_2 verbindet sich unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen mit CH_4 zu einer Flüssigkeit. P. u. A. THENARD (*Compt. rend.* **76**, 517, 983 u. 1048; *Ber.* **6**, 266; *J. B.* **1873**, 118). CH_4 und CO_2 setzen sich unter dem Einflusse von Entladungen zu CO und H um. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* **12**, 304; *C.-B.* **1906** I, 1556). Die Reduktion von CO_2 durch CH_4 beginnt unter Abscheidung von C zwischen 700° und 800°, J. LANG (*Z. physik. Chem.* **2**, 161; *Dingl.* **269**, 130; *C.-B.* **1888**, 1639; *J. B.* **1888**, 2833); ist aber bei 703° bis 814° nur sehr schwach; erst oberhalb 954° bis 1054° wird mehr CO gebildet und in steigendem Maße mit der Erhöhung der Temp. CH_4 für sich setzt aber bei diesen Tempp. ebenfalls Kohle ab; die Einw. von CO_2 findet also erst oberhalb der Zers.-Temp. des CH_4 statt. J. LANG (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 932 u. 967; *C.-B.* **1889** I, 334). Leitet man Gemische von CO_2 oder von dieses enthaltenden Gasen mit C_2H_2 durch erhitzte Röhren oder unterwirft man sie unter Druck der Einw. des Induktionsfunkens, so bildet sich nach: $2C_2H_2 + CO_2 = 2H_2O + 5C$ reiner amorpher Kohlenstoff. A. FRANK (*D. R.-P.* 112416 (1899); *C.-B.* **1900** II, 827). — Bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von A., CO_2 und W. entsteht reichlich CO, daneben H.CHO und H.COOH, während CH_3.CHO, wenn überhaupt, nur in Spuren gebildet wird; die Reaktions-Fl. zeigt sämtliche Rkk. eines Zuckers. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* **11**, 752; *C.-B.* **1905** II, 1609). Wenn wss. A. unter CO_2 elektrischen Schwingungen ausgesetzt wird, bildet sich sekundär aus dem zuerst entstehenden Glykolaldehyd β-Akrose. W. LÖB (*Z. Elektrochem.* **12**, 304; *C.-B.* **1906** I, 1556; *Landw. Jahrbb.* **35**, 541; *C.-B.* **1906** II, 692). — Die Bedingungen für die Entstehung von COS sind überall da gegeben, wo CO_2 und CS_2 bei schwacher Glühhitze zusammentreffen. W. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **14**, 865; *C.-B.* **1901** II, 759). Beim Einleiten von CO_2 in ein Gemisch von 150 g CS_2, 15 g Na und 125 g trockenem als Lösungsmittel dienendem Anilin, Waschen der Gase mit verd. NaOH und Triäthylphosphin wird ein mit blauer Flamme brennendes Gas erhalten, das von Anilin absorbiert wird. Beim Verdichten in einer Kältemischung entsteht eine wasserhelle, mit CS_2 verunreinigte Flüssigkeit. A. DENINGER (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, 346; *Ber.* **28**, *Ref.* 388; *C.-B.* **1895** I, 823). Leitet man einen Strom von CO_2 und CS_2 über glühendes Cu, so entsteht CO nach: $CO_2 + CS_2 + 2Cu_2 = 2CO + 2Cu_2S$. A. EIOLART (*Chem. N.* **52**, (1885) 183; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 10; *J. B.* **1885**, 456). — Ein Gemisch von CO_2 und CH_3Cl, das $^2/_5$ CO_2 enthält, sondert bei der Kompression eine anfänglich zunehmende Menge von Fl. ab, die hierauf ein Maximum erreicht, um dann abzunehmen und gänzlich zu verschwinden. J. P. KUENEN (*Z. physik. Chem.* **11**, 38; *Ber.* **26**, *Ref.* 134; *C.-B.* **1893** I, 506). — Ein Gemenge von CO_2 und CCl_4, das man bei 350° bis 400° über Bimsstein leitet, bildet $COCl_2$ nach: $CCl_4 + CO_2 = 2COCl_2$. SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **66**, 667 u. 747; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, 188; *J. B.* **1868**, 174; *Compt. rend.* **69**, 352; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 198; *Ber.* **2**, 218; *C.-B.* **1869**, 128 u. 623; *Ann.* **154**, (1870) 375). — Bei der Einw. auf Natriummethyl entsteht Essigsäure, J. A. WANKLYN (*Ann.* **111**, 234; *Proc. Roy. Soc.* **10**, 4; *Phil. Mag.* [4] **18**, 534; *C.-B.* **1859**, 847;

J. B. **1859**, 325); bei der auf Natriumäthyl Propionsäure. J. A. WANKLYN (*Chem. Soc. Quart. J.* **11**, 103; *Ann.* **107**, 125; *C.-B.* **1858**, 718; *J. B.* **1858**, 378). S. a. H. KOLBE (*Ann.* **113**, 293; *J. B.* **1860**, 220). — Synthese aromatischer Fettsäuren durch Einw. von CO_2 auf ein Gemisch von Natrium- und Quecksilberalkyl in Äther: P. SCHORIGIN (*Ber.* **41**, 2723; *C.-B.* **1908** II, 1355). — Beim Einleiten von trockenem CO_2 in eine Lsg. von C_2H_5ONa scheidet sich sofort Natriumäthylkarbonat aus. BEILSTEIN (*Compt. rend.* **48**, 960; *Ann.* **112**, 121; *J. prakt. Chem.* **78**, 344; *C.-B.* **1859**, 713; *J. B.* **1859**, 445). — Wss. Lsgg. von H.COOK werden durch CO_2 bei 80° bis 90° unter Freiwerden von H.COOH zersetzt. L. NAUDIN u. F. DE MONTHOLON (*Compt. rend.* **83**, 345; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 122; *Ber.* **9**, 1433; *J. B.* **1876**, 308). — Bei anhaltender Einw. von CO_2 auf eine bei Zimmertemp. gesättigte Lsg. von $CH_3.COONa$ wird $CH_3.COOH$ verdrängt und $NaHCO_3$ gebildet. Schon nach 15 bis 20 Minuten kann man den Geruch nach $CH_3.COOH$ wahrnehmen. SETSCHENOW (*Ber.* **8**, 540; *J. B.* **1875**, 508). Einw. auf wss. Lsgg. von Bleiacetat: A. ALTMANN (*Z. anorg. Chem.* **52**, 219; *C.-B.* **1907** I, 630). — Wird in die Suspension von Natriumphenyl trockenes CO_2 geleitet, so wird unter starker Wärmeentwicklung nahezu quantitativ Benzoesäure gebildet. S. F. ARCEE (*Am. Chem. J.* **29**, 588; *C.-B.* **1903** II, 197). — Einw. auf Phenylmagnesiumbromid: G. SCHROETER (*Ber.* **36**, 3005; *C.-B.* **1903** II, 950). — Einw. auf Magnesiumphenyljodid und Magnesiumbenzylchlorid: N. ZELINSKY (*Ber.* **35**, 2692; *C.-B.* **1902** II, 581). — B. von Salicylsäure aus CO_2 und Natriumphenolat: H. KOLBE u. E. LAUTEMANN (*Ann.* **113**, 125; *C.-B.* **1860**, 80; *J. B.* **1859**, 309; *Ann.* **115**, 157; *J. prakt. Chem.* **82**, 200; *C.-B.* **1860**, 913; *J. B.* **1860**, 291); S. TIJMSTRA (*Ber.* **38**, 1375; *C.-B.* **1905** I, 1465). — Verbindet sich bei der Temp. des Ae.-CO_2-Gemisches mit organischen Basen zu Karbaminaten. W. PETERS (*Ber.* **40**, 1478; *C.-B.* **1907** I, 1314). — Einw. auf aromatische Amine: A. DITTE (*Compt. rend.* **105**, 612; *Ber.* **20**, *Ref.* 708; *J. B.* **1887**, 851). — Einw. auf wss. Lsgg. von Anilin in Ggw. von Nitriten: L. MEUNIER (*Compt. rend.* **137**, (1903) 1264; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 152; *C.-B.* **1904** I, 440 u. 874). — Bindung von CO_2 durch amphotere Aminokörper: M. SIEGFRIED (*Z. physiol. Chem.* **44**, 85; *C.-B.* **1905** I, 1140; *Z. physiol. Chem.* **46**, 401; *C.-B.* **1906** I, 451); M. SIEGFRIED u. C. NEUMANN (*Z. physiol. Chem.* **54**, 423; *C.-B.* **1908** I, 1287); M. SIEGFRIED u. H. LIEBERMANN (*Z. physiol. Chem.* **54**, 437; *C.-B.* **1908** I, 1288). — Einw. auf Pflanzenbasen: LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41**, (1854) 89; *Compt. rend.* **37**, (1853) 727; *Ann.* **88**, 326; *J. B.* **1853**, 475; *J. prakt. Chem.* **61**, 49; *Pharm. C.-B.* **1854**, 29; *Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 502; *Ann.* **100**, 374; *J. B.* **1856**, 551; *C.-B.* **1857**, 145). — Chemischer Prozeß der Synthesen durch die Aufnahme von CO_2: K. BRUNNER (*Ann.* **351**, 313; *C.-B.* **1907** I, 1405).

b) *Chemisches Verhalten der wässrigen Lösung von CO_2.* — Die wss. Lsg. rötet Lackmus schwach und läßt Malvenpapier unverändert. W., welches $^1/_{250000}$ freies CO_2 enthält, färbt Lackmustinktur noch violett. KERSTING (*Ann.* **94**, 112; *J. B.* **1855**, 776).

Durch H im Entstehungszustande wird in W. gelöstes CO_2 bei gewöhnlicher Temp. nicht reduziert; Alkali- oder Erdalkalikarbonate (nicht Magnesiumbikarbonat) werden, besonders, wenn sie in Entstehung begriffen, d. h. die Bedingungen zu ihrer B. gegeben sind, leicht und ausschließlich zu Formiat reduziert. Das Licht spielt keinerlei Rolle. AD. LIEBEN (*Monatsh.* **16**, 239; *Ber.* **28**, *Ref.* 458; *C.-B.* **1895** II, 12). Bei der Einw. von naszierendem H (chemisch oder elektrisch entwickelt) ist das faßbare Prod. H.COOH; H.CHO entsteht überhaupt nicht. W. LÖB (*Ber.* **37**, 3593; *C.-B.* **1904** II, 1549). — In einer mit lauwarmem W. abgesperrten Atmosphäre von CO_2 dünn ausgebreitetes K wird in 24 Stunden in ein Gemenge von $KHCO_3$ und H.COOK nach: $2K + 2CO_2 + H_2O = KHCO_3 + H.COOK$ verwandelt. H. KOLBE u. R. SCHMIDT (*Ann.* **119**, 251; *Z. Chem.* **1861**, 589; *J. B.* **1861**, 430). Der Prozeß wird vielleicht richtiger durch: $2H_2CO_3 + 2K = KHCO_2 + KHCO_3 + H_2O$ ausgedrückt. M. BALLO (*Ber.* **17**, 6; *J. B.* **1884**, 1426). — Na verhält sich wie K, nur scheint Formiat in geringerer

Menge zu entstehen. H. Kolbe u. R. Schmidt. — Mg löst sich in CO_2 enthaltendem W. unter Entw. von H auf, M. Ballo (*Ber.* **15**, 3003; *J. B.* **1882**, 252; *Naturw. Ber. aus Ungarn* **1**, 79; *J. B.* **1884**, 371); löst sich nach und nach zu $Mg(HCO_3)_2$. Zur Abscheidung von $MgCO_3$ kommt es nicht, weil immer ein Überschuß von CO_2 vorhanden ist. Kappel (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 448; *J. B.* **1887**, 443). Diese Erscheinung spricht für die Existenz eines Kohlensäurehydrats. Ballo; Kappel. Es entsteht (auch durch CO_2 und H_2O_2) $MgCO_3,3H_2O$ (meist kristallinisch), sodaß also Rk. nach: $H_2CO_3 + Mg = MgCO_3 + H_2$ eintritt. G. Giorgis (*Atti dei Linc.* [4] **7**, 461; *Gazz. chim. ital.* **21** I, 510; *Ber.* **24**, *Ref.* 894; *C.-B.* **1891** II, 247). Mg gibt mit wss. Lsgg. von CO_2 mit oder ohne Zusatz von Säuren außer Spuren von H.COOH keine Reaktionsprodukte, auch nicht bei Ggw. von Alkalisalzen, Ad. Lieben; gibt mit wss. Lsg. von CO_2 nachweisbare Mengen von H.CHO, die beträchtlich zunehmen, wenn schwache Basen (wie NH_3, $Al(OH)_3$, $C_6H_5NH_2$ oder $C_6H_5NH.NH_2$) zugegen sind. H. J. Horstmann Fenton (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 83; *J. Chem. Soc.* **91**, 687; *C.-B.* **1907** II, 42). — Si zers. bei Ggw. von reinem Au und W. CO_2 nicht. G. Gore. — Feuchtes CO_2 übt selbst bei sehr hohem Drucke einen so minimalen Einfluß auf Al aus, daß dieser kaum zu berücksichtigen ist. Gewichtsverluste, welche 0.2% nicht erreichen, werden zumeist dort beobachtet, wo scharfe Ecken oder Kanten günstige Angriffsstellen bieten. Die Oberfläche der glatten Bleche und Stangen bleibt blank; nur an den scharfen Bruchstellen treten nach längerer Einw. kristallinische Krusten auf, die an der Luft sofort zu einem weißen, in W. unl. Pulver zerfallen. Neumann Wender (*Pharm. Post* **25**, 201; *C.-B.* **1892** I, 548). Al verhält sich wie Magnesium. Ad. Lieben. — Feuchtes CO_2 liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub CO und Wasser. H. Jahn (*Ber.* **13**, 985; *Ber. Wien. Akad.* [II] **81**, 756; **82**, 511; *Monatsh.* **1**, 378 u. 675; *C.-B.* **1880**, 323 u. 585; *J. B.* **1880**, 390). Zn verhält sich wie Magnesium. Ad. Lieben. — Durch CO_2 wird die Löslichkeit von Pb in W. bedeutend vermindert. G. Flögel (*J. B.* **1888**, 2645). S. a. M. Müller (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, 317; *J. B.* **1887**, 2524); E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 858; *J. B.* **1887**, 2523); G. v. Knorre *Dingl.* **266**, 220; *J. B.* **1887**, 2526); G. A. Barbaglia u. P. Gucci (*Staz. sperim. agrar. ital.* **15**, 88; *C.-B.* **1888**, 934; *J. B.* **1888**, 2646); St. Bužička (*Arch. Hyg.* **41**, 23; *C.-B.* **1902** I, 131); F. Clowes (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 46; *C.-B.* **1902** I, 742); C. Guldensteeden-Egeling (*Pharm. Weekbl.* **41**, 561; *C.-B.* **1904** II, 669). — Selbst größere Mengen von feuchter Luft und CO_2 bewirken bei Metallen kein stärkeres Rosten als feuchte Luft allein. J. Rothe u. F. W. Hinrichsen (*Mitt. Materialpr.-Amt* **24**, (1906) 275; *C.-B.* **1907** I, 852). — Bei der Einw. von CO_2 und W. auf Fe wird, wenn atmosphärische Luft nicht mitwirkt, H entwickelt und $FeCO_3$ gelöst, welches sich bei Entfernung des überschüssigen CO_2 abscheidet und bei Luftzutritt zu Fe_2O_3 oxydiert wird. G. Besseyre (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 241; *J. prakt. Chem.* **54**, 305; *J. B.* **1851**, 358). Durch Suspendieren von (durch Glühen von $Fe_2C_2O_4$ und Reduktion des Oxyds mittels H dargestelltem) fein verteiltem Fe in W. und Durchleiten von CO_2 unter gewöhnlichem Drucke lassen sich Lsgg. erhalten, welche auf 10000 T. W. bis zu 9.1 T. $FeCO_3$ enthalten. Das Lösungsvermögen des CO_2 enthaltenden W. für $FeCO_3$ scheint durch die Ggw. von Alkalikarbonaten vermindert zu werden. C. v. Hauer (*J. prakt. Chem.* **81**, 391; *J. B.* **1860**, 189). Von einem Stück Schmiedeeisen lösten sich im geschlossenen Gefäße in viel CO_2 enthaltendem W. binnen drei Tagen 900 g in 1 l nach: $Fe + 2CO_2 + H_2O = Fe(HCO_3)_2 + H_2$ zu einer klaren Lsg., die beim Öffnen des Gefäßes durch den O der Luft nach: $2Fe(HCO_3)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_3 + 4CO_2$ zers. wurde. Die Wrkg. des freien CO_2 ist um so stärker, je kalkärmer das W. ist. O. Kröhnke (*Wchschr. Brau.* **17**, 233; *C.-B.* **1900** I, 1168). Vgl. a. noch P. Petit (*Compt. rend.* **123**, (1896) 1278; *C.-B.* **1897** I, 278). — Bei der Einw. von Kalium-, Natrium- oder Baryumamalgam (1/2- bis 3%ig.)

auf wss. Lsgg. von CO_2 entsteht neben Karbonaten ausschließlich K.COOH (ungefähr 80%) nach: $2Na + H_2O + 2CO_2 = NaHCO_3 + H.COONa$. Das Licht spielt bei den Rkk. keine Rolle. Alkoh. Lsgg. geben dasselbe Resultat. Natriumamalgam in Ggw. von H_3PO_4 oder H_2SO_4 bildet ebenfalls H.COOH; ihre Menge ist jedoch gering und nimmt mit der Vermehrung der Mineralsäure ab. Aluminiumamalgam bildet bei Ggw. von Alkalisalzen geringe Mengen von Formiat. AD. LIEBEN. — Platiniertes Mg reagiert mit wss. Lsgg. von CO_2 bei Ggw. von Na_2HPO_4 und $(NH_4)_2CO_3$ oder von K_2SO_4 und langsam zutropfendem Barytwasser unter B. von Spuren von Ameisensäure. AD. LIEBEN (*Monatsh.* **18**, (1897) 582; *C.-B.* **1898** I, 177). Durch platiniertes Zink wird CO_2 weder in alkal. noch in ammoniakalischer Lsg. reduziert. AD. LIEBEN (*Monatsh.* **16**, 211; *Ber.* **28**, *Ref.* 458; *C.-B.* **1895** II, 12).

Durch die vereinigte Wrkg. von CO_2 und CaO kann man alle Farben der natürlichen Wässer von der Undurchsichtigkeit bis zum Grünblau nachahmen. W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **5**, 55; *J. B.* **1883**, 277). — Über Einw. von CO_2 enthaltendem W. auf Gesteine vgl. besonders: W. R. u. R. E. ROGERS (*Instit.* **17**, 399; *J. B.* **1849**, 788); H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **35**, 261; *Instit.* **20**, 261; *Arch. phys. nat.* **21**, 154; *N. Jahrb. Miner.* **1852**, 864; *Pharm. C.-B.* **1852**, 776; *J. B.* **1852**, 918); TH. DIETRICH (*J. prakt. Chem.* **73**, 129; *J. B.* **1858**, 760); A. COSSA (*N. Jahrb. Miner.* **1869**, 374; *J. prakt. Chem.* **107**, 125; *Chem. N.* **20**, 118; *J. B.* **1869**, 1242 u. 1256); PAVESI u. ROTONDI (*Ber.* **7**, 818; *J. B.* **1874**, 242); J. R. MÜLLER (*Z. Kryst.* **1**, 512; *N. Jahrb. Miner.* **1877**, 739; *J. B.* **1877**, 1249).

c) *Chemisches Verhalten von Gemengen von CO_2 und CO bzw. Cyan.* — Als Sperrflüssigkeit für das Gemenge von CO und CO_2 bewährt sich am besten eine hoch konz. Lsg. von $CaCl_2$ (D. 1.38), welche praktisch kein CO_2 absorbiert. R. KEMPF (*Ber.* **39**, (1906) 3715; *Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1250; *C.-B.* **1907** I, 33). — Bei 450° wird reines Fe_2O_3 durch ein Gemenge von 1 Vol. CO und 20 Vol. CO_2 zu Fe_3O_4 reduziert; bei 300° bis 350° übt eine Mischung von 1 Vol. CO mit 2.1 Vol. CO_2 noch keine tiefergreifende Reduktion aus; bei 900° verliert Fe_2O_3 jedoch auch in reinem CO_2 Sauerstoff. Fe_3O_4 kann bei 850° durch ein Gemenge von 1 Vol. CO und 3 Vol. CO_2 zu FeO reduziert werden; soll dieses schon bei 300° bis 350° geschehen, so darf das CO mit dem doppelten Vol. CO_2 verd. sein. Zur Reduktion des FeO ist 0.5 Vol. CO_2 auf 1 Vol. CO der zulässige Maximalgehalt, doch ist vollständige Reduktion mit solchen Gasgemengen niemals zu erreichen. R. ACKERMANN u. SÄRNSTRÖM (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **42**, 16; *Ber.* **16**, 783; *C.-B.* **1883**, 203; *J. B.* **1883**, 363 u. 1671). Läßt man ein Gemenge von CO und CO_2, wie es bei der Zers. von $H_2C_2O_4$ durch H_2SO_4 erhalten wird, über erhitztes Fe_2O_3 streichen, so findet nur Reduktion zu Fe_3O_4 und FeO statt. Bei 400° bis 1000° ist die reduzierende Wrkg. der trockenen Gase größer als die der feuchten, oberhalb 1000° ist kein Unterschied wahrzunehmen. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **140**, 40; *C.-B.* **1905** I, 501). Da das im Hochofen reagierende CO durch Einw. von Kohle auf CO_2 entsteht, könnte angenommen werden, daß die energischere Wrkg. der trockenen Gase davon herrührt, daß die Rk.: $CO_2 + C = 2CO$ eine um so lebhaftere ist, je weniger Wasserdampf das Gasgemisch enthält. Das ist aber nicht der Fall. Der bei 800° noch bestehende geringe Unterschied in der Wrkg. des trockenen und feuchten CO_2 nimmt gegen 1000° schnell ab. Die Schnelligkeit des Gasstromes — 1050 bis 3200 ccm/Stunde — scheint ohne merklichen Einfluß zu sein. Die energische Wrkg. der trockenen Reduktionsgase muß also auf einen verschiedenen Feuchtigkeitsgrad zurückgeführt werden. O. BOUDOUARD (*Compt. rend.* **141**, 252; *C.-B.* **1905** II, 760). — Ein Gemisch von CO_2 und Cyan reduziert Fe_2O_3 bei hohen Temp. stärker als ein Gemisch von CO_2 und CO. Mit 1 Vol. Cyan und 6 Vol. CO_2 entzieht man bei 685° bis 710° dem Fe_2O_3 79.9% des O, und man erhält 56.3% des Fe. Vermehrt man das Verhältnis des CO_2 bis auf 15 Vol., so erhält man 6.5%, vermehrt man es bis auf 30 Vol., nur 0.9% des Fe, und gleichzeitig setzt sich ein Teil der gebildeten Kohle in dem reduzierten Fe ab. L. BELL (*Instit.* **42**, 352; *Rep. 44. meeting Brit. Assoc.*, 51; *J. B.* **1874**, 266).

Ein äqu. Gemisch von CO und CO_2 wirkt auf Na_2SO_4 bei schwacher Rotglut unter B. von Na_2CO_3 ein. A. KAYSER, A. B. YOUNG u. H. WILLIAMS (*D. R.-P.* 36386 (1885); *Ber.* **19**, *Ref.* 632; *J. B.* **1886**, 2053). S. dagegen W. SMITH u. W. B. HART (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 643; *J. B.* **1886**, 2054). — Ein Gemisch von CO und CO_2 reduziert Lsgg. von CrO_3, $KMnO_4$, Pb, Fe, Ag und Hg sowie die grüne Lsg. des V nicht. Läßt man das Gasgemenge durch ein mit Kalkmilch angefülltes Bleigefäß gehen, so überzieht sich das Pb mit einem Anflug von rotem Bleioxyd. H_2PtCl_6 wird langsam (erst nach drei bis vier Tagen) unter Abscheidung eines gelben Nd. zers. $PdCl_2$-Lsg. wird schnell; K_2IrCl_4 vollständig, aber erst nach langer Zeit reduziert. GORE (*Chem. N.* **48**, 295; *J. B.* **1883**, 336).

d) *Chemisches Verhalten des flüssigen CO_2.* — Rötet festen Lackmusextrakt nicht. — Ist eine chemisch träge Substanz und wird durch gewöhnliche reduzierende Stoffe, mit Ausnahme der Alkalimetalle, nicht desoxydiert. GORE. — Wird durch P in der Wärme nicht verändert. NIEMANN (*Ann.* **1**, (1832) 35). — Wird durch K unter Aufbrausen zers. THILORIER. Wird durch K oder Na nicht verändert. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367). Weder durch Na noch durch Natriumamalgam konnte eine Reduktion des fl. CO_2 zu Kohle beobachtet werden; es bildete sich nur einmal etwas $NaHCO_3$, wahrscheinlich dadurch, daß die Fl. eine Spur von Feuchtigkeit enthielt. L. CAILLETET. — Wird durch Zn, Pb, Fe und Cu nicht verändert. THILORIER. — Ein mit fl. CO_2 teilweise gefülltes Glasrohr wurde an den Stellen, an denen es von dem konz. Lichtkegel des DRUMOND'schen Lichtes getroffen wurde, schwach geätzt. Das Mattwerden trat schon nach wenigen Minuten ein und konnte wiederholt an neuen, vorher deutlich blanken und durchsichtigen Stellen der Glasoberfläche hervorgerufen werden. Die getroffenen Stellen befanden sich über dem Meniskus des fl. CO_2. Die Röhre war von einem Wasserbade umgeben, sodaß nur das Licht die Wrkg. veranlaßt haben kann. L. PFAUNDLER (*Wied. Ann.* **24**, 493; *Ber.* **18**, *Ref.* 253; *J. B.* **1885**, 67). — Mit CS_2 in jedem Verhältnisse, THILORIER, nur in geringer Menge, L. CAILLETET, mischbar.

e) *Des festen CO_2.* — Magnesiumpulver brennt auf festem CO_2 mit unerträglich heller Flamme. Der hierbei entstehende graue Kuchen scheidet beim Auflösen in verd. HCl schwarze Flocken von C ab. Aluminiumpulver, das ebenfalls lebhaft verbrennt, gibt dichte graphitartige Kohle. K. BRUNNER (*Ber.* **38**, 1432; *C.-B.* **1905** I, 1358). — Entwickelt in Berührung mit festem KOH und NaOH hinreichend Wärme, um Schießbaumwolle entzünden zu können. Mit BaO, SrO und CaO tritt keine Erhöhung der Temp. ein, wohl aber mit den entsprechenden Hydroxyden. Mit PbO, ZnO und CuO wird keine, mit den entsprechenden Hydroxyden nur geringe Wärme entwickelt. CHAMING (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **5**, 184; *Pharm. C.-B.* **1848**, 395; *J. B.* **1847/48**, 334). — Festes, mit K_2CO_3 gemengtes CO_2 wird durch $Zn(C_2H_5)_2$ nicht verändert. H. KOLBE (*Ann.* **113**, 293; *J. B.* **1860**, 220).

H. Konstitution. — Ist als $[C_2O_2]O_2$ zu formulieren. H. KOLBE. S. a. ZESCHKO (*J. prakt. Chem.* [2] **68**, 120; *C.-B.* **1903** II, 646).

J. Zusammensetzung. — Besteht nach LAVOISIER aus 24% bis 28% C, 76% bis 72% O; nach CLEMENT u. DESORMES aus 27% bis 29% C, 73% bis 71% O; nach TH. DE SAUSSURE aus 27.04% bis 27.38% C, 72.96% bis 72.62% O; nach DUMAS u. STAS aus 27.27% C, 72.73% O; nach ERDMANN u. MARCHAND aus 27.28% C, 72.72% O.

K. Physiologisches Verhalten. — Einw. auf den tierischen Organismus: Vgl. besonders: HERPIN (*Compt. rend.* **40**, 690 u. 1101; *J. B.* **1855**, 299); BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **40**, 1006; *Ann. Chim. Phys.* [3] **44**, 204; *J. B.* **1855**, 299); F. W. PAVY (*Proc. Roy. Soc.* **40**, 90; *J. B.* **1861**, 797); F. M. RAOULT (*Ber.* **9**, (1876) 849); POLECK u. BIEFEL (*Ber.* **10**, 2224; *J. B.* **1877**, 1011); C. FRIEDLÄNDER u. E. HERTER (*Z. physiol. Chem.* **2**, 99; *J. B.* **1878**, 1007); W. JAWORSKI (*Z. Biol.* **20**, 234; *J. B.* **1884**, 1511); GOLDSCHEIDER (*Arch.

Anat. Physiol. **1887**, 575; *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 753); BROWN-SÉQUARD u. D'ARSONVAL (*Compt. rend.* **108**, 267; *C.-B.* **1889** I, 609); BROOCKMANN (*J. Gasbel.* **34**, 332; *C.-B.* **1891** II, 266); W. MARCET (*D. Chem. Ztg.* **6**, 285; *C.-B.* **1891** II, 720); T. C. VAN NÜYS u. R. E. LYONS (*Am. Chem. J.* **14**, 14; *Ber.* **25**, *Ref.* 435; *C.-B.* **1892** I, 564); E. H. RICHARDS (*J. Am. Chem. Soc.* **15**, (1893) 572; *C.-B.* **1894** I, 178); R. J. WILSON (*Chem. N.* **69**, 159; *C.-B.* **1894** I, 912); A. DRÄER (*Hyg. Rdsch.* **6**, 553; *C.-B.* **1896** II, 710); K. B. LEHMANN (*Arch. Hyg.* **34**, 335; *C.-B.* **1899** I, 992); K. LOENING (*Z. klin. Med.* **56**, 26; *C.-B.* **1905** I, 686); A. MOSSO (*Atti dei Linc.* [5] **14** I, 291; *C.-B.* **1905** I, 1505); A. AGGAZOTTI (*Atti dei Linc.* [5] **14** I, 706; II, 180, 256 u. 290; *C.-B.* **1905** II, 640, 906, 1189 u. 1274); FR. W. FRÖHLICH (*Verh. Ges. Naturf.* **1905** II, 405; *C.-B.* **1906** II, 1443); L. HILL u. M. FLACK (*J. Physiol.* **37**, 77; *C.-B.* **1908** II, 958). — Einw. auf das Blut: E. MATHIEU u. V. URBAIN (*Compt. rend.* **82**, 422 u. 515; *Bull. soc. chim.* [2] **25**, 338; *J. B.* **1876**, 925); A. GAUTIER (*Compt. rend.* **83**, 277; *J. B.* **1876**, 925); V. URBAIN (*Compt. rend.* **83**, 543; *J. B.* **1876**, 926); C. LEHMANN (*Arch. Physiol.* **58**, (1894) 428; *C.-B.* **1895** I, 63); A. v. KORÁNYI u. J. BENCE (*Arch. Physiol.* **110**, (1905) 513; *C.-B.* **1906** I, 375). — Verbb. mit Hämoglobin: CH. BOHR (*Compt. rend.* **111**, 195 u. 278; *Ber.* **23**, *Ref.* 702; *C.-B.* **1890** II, 450; *C.-B. Physiol.* **4**, (1890) 253; **5**, (1891) 844; *C.-B.* **1890** II, 521; **1892** I, 672). — Einfluß auf Schmetterlingspuppen: M. GRÄFIN VON LINDEN (*Compt. rend.* **141**, (1905) 1258; *C.-B.* **1906** I, 380; *Arch. Anat. Physiol., Physiol. Abt.* **1906**, *Suppl.* I, 1; **1907**, 162; *C.-B.* **1906** II, 1857; **1907** II, 827). — Wrkg. bei der experimentellen Parthenogenese: YVES DELAGE (*Compt. rend.* **135**, 570 u. 605; *C.-B.* **1902** II, 1333). — Wrkg. auf die Eier der Echinodermen: C. VIGUIER (*Compt. rend.* **136**, 1687; *C.-B.* **1903** II, 303). — Einw. auf die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen: F. J. FARADAY (*Chem. N.* **53**, 31; *J. B.* **1886**, 1880); FR. HATTSON (*J. Chem. Soc.* **39**, 247; *J. B.* **1881**, 1142); C. FRAENKEL (*Z. Hyg.* **5**, (1882) 332; *C.-B.* **1889** I, 49); P. F. FRANKLAND (*Proc. Roy. Soc.* **45**, 292; *Ber.* **22**, *Ref.* 508; *Z. Hyg.* **6**, 13; *C.-B.* **1889** I, 752); SCALA u. SANFELICE (*C.-B. Bakteriol.* **9**, 110; *C.-B.* **1891** I, 550); CL. NOURRY u. C. MICHEL (*Compt. rend.* **115**, (1892) 959; *Ber.* **26**, (1893) *Ref.* 24); C. STEINMETZ (*C.-B. Bakteriol.* **15**, 677; *C.-B.* **1894** II, 252); W. HOFFMANN (*Arch. Hyg.* **57**, 379; *C.-B.* **1906** II, 898); BERGHAUS (*Arch. Hyg.* **62**, 172; *C.-B.* **1907** II, 1644). — Einfluß auf die Gärung: DUVIN (*Biederm. C.-B.* **17**, 576; *C.-B.* **1888**, 1209; *J. B.* **1888**, 2456); G. FOTH (*Wchschr. Brau.* **6**, 263 u. 844; *C.-B.* **1889** I, 683; II, 843); J. CHR. HOLM (*Z. ges. Brauw.* **1889**. 301; *C.-B.* **1889** II, 457); L. LINDET (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, 195; *Ber.* **22**, *Ref.* 770; *C.-B.* **1889** II, 598); E. DURIN (*J. Distill. franç.* **6**, 430; *Z. Spiritusind.* **12**, (1889) 321; **13**, 9 u. 17; *C.-B.* **1890** I, 90 u. 681); C. BLEISCH (*Z. ges. Brauw.* **27**, 17, 30 u. 45; *C.-B.* **1904** I, 615). — Einfluß auf die diastatischen Fermente: W. EBSTEIN (*Naturw. Rdsch.* **4**, 557; *C.-B.* **1889** II, 1028); SCHIERBECK (*C.-B. Physiol.* **6**, 742; *C.-B.* **1893** I, 745). — Einw. auf pflanzliche Samen: G. MISSAGHI (*Gazz. chim. ital.* **1875**, 418; *J. B.* **1875**, 820); S. JENTYS (*Biederm. C.-B.* **22**, 706; *C.-B.* **1893** II, 878); P. BECQUEREL (*Compt. rend.* **142**, 843; *C.-B.* **1906** I, 1500).

Ein Stück von festem CO_2 bringt, an die Haut eines Tieres gedrückt, einen weißen Fleck, nach 15 Sek. eine Blase hervor. MITCHELL. Es verursacht, zwischen den Fingern gedrückt, heftiges Brennen. A. LOIR u. CH. DRION.

Assimilation. Unter Assimilation im engeren Sinne versteht man die Überführung des C aus dem CO_2 in eine organische Verb., im weiteren Sinne die Umwandlung organischer Verbb. in andere organische Verbb. Hier wird nur auf die Assimilation im engeren Sinne Rücksicht genommen. Assimilation findet nach der heutigen Anschauung nur noch durch die Chlorophyllkörner der lebenden Pflanzenzelle bei Einw. von Licht statt, doch ist auch die Vermutung ausgesprochen, daß nicht das Chlorophyll, sondern das Plasma die Eigenschaft zu assimilieren besitze. Da alles organische Leben von der Assimilation abhängig ist, müßte das Chlorophyll der Ausgangspunkt alles organischen Lebens sein, oder das Plasma müßte seine wichtigste Eigenschaft verloren haben. Die Assimilation des CO_2 findet nur im Lichte statt und steht im direkten Verhältnisse zur Intensität desselben. Wenn auch alles Licht von einer Wellenlänge zwischen 770 $\mu\mu$ und 390 $\mu\mu$ bei den grünen Pflanzen assimilatorisch wirkt, so ist der assimilatorische

Effekt der verschiedenen Strahlen doch ein verschiedener, und zwar am stärksten zwischen den FRAUNHOFER'schen Linien α und δ (λ = 720 bis 599 μμ). Über die Lage des Hauptmaximums sind die Ansichten noch geteilt: Nach REINKE liegt es zwischen α und B, nach ENGELMANN und TIMIRJASEFF zwischen B und C, nach PFEFFER zwischen C und D. Nach ENGELMANN soll noch ein zweites Maximum von geringerer Intensität bei F liegen, doch konnte diese Angabe von PFEFFER bei der Nachunters. nicht bestätigt werden. Über die Beziehungen der Assimilation zur Absorption sind die Ansichten geteilt. ENGELMANN glaubt eine Koinzidenz zwischen beiden feststellen zu können, während seine Zahlen eher das Gegenteil vermuten lassen. Daß Beziehungen zwischen Absorption und Assimilation bestehen, und zwar sowohl für die grünen Zellen der meisten Pflanzen als auch für die gelben, roten und blaugrünen vieler Algen, ist wohl sicher. Dieselben sind aber sehr kompliziert und bedürfen noch weiterer Aufklärung. Von der eingeführten Sonnenenergie verbraucht die Zelle nur einen kleinen Bruchteil, nach PFEFFER 2.2 Kal. auf 1 qm Blattfläche und in 1 Sekunde, also noch nicht 1 % der Sonnenenergie. DETLEFFSEN hat versucht, experimentell den bei der Assimilation verbrauchten Anteil der Sonnenenergie festzustellen. Er gelangt zu dem Resultat, daß bei der Assimilation mehr Licht absorbiert wird als ohne Assimilation. Die gef. Zahlen schwanken zwischen 0.3 und 1.1 %. Das erste Assimilationsprod. ist immer noch nicht endgültig festgestellt. Es scheint zunächst ein Aldehyd gebildet zu werden. Daß es Formaldehyd sei, ist wenig wahrscheinlich, weil dieser schon in sehr geringer Menge für die Pflanze schädlich ist. CURTIUS u. REINKE fanden Stoffe von der Formel $C_8H_2O_2$. Das erste sichtbare Prod. ist Stärke. (Privatmitteilung von Prof. Dr. UDO DAMMER). — Siehe ROSCOE-SCHORLEMMER (*Lehrb.* Bd. 8); PFEFFER (*Pflanzenphysiol.* 2. Aufl., Leipzig); C. TIMIRJASEFF (*Ber.* **6**, 1212; *J. B.* **1873**, 168; *Compt. rend.* **84**, 1236; *Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 355; *J. B.* **1877**, 196; *Compt. rend.* **100**, 851; **102**, 686; *J. B.* **1885**, 1797; **1886**, 1807; *Compt. rend.* **109**, 379; *C.-B.* **1889** II, 694); CURTIUS u. REINKE (*Ber. d. bot. Ges.* **15**, (1897) 201); ENGELMANN (*Arch. Physiol.* **57**, (1894) 375); CZAPEK (*Ber. d. bot. Ges.* **20**, (1902) 44). — Von der sonstigen reichhaltigen Literatur vgl. besonders: DE SAUSSURE (*Gilb.* **13**, (1803) 129 u. 134); VILLE (*Compt. rend.* **31**, 578; *J. prakt. Chem.* **52**, 60; *J. B.* **1850**, 551); CLOEZ u. GRATIOLET (*Compt. rend.* **31**, 626; *J. prakt. Chem.* **52**, 275; *Instit.* **18**, 347; *J. B.* **1850**, 551; *Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 41); J. H. u. M. G. GLADSTONE (*Chem. Gaz.* **1850**, 342; *Instit.* **18**, 335; *J. B.* **1850**, 552); DAUBENY (*Instit.* **18**, 375; *J. B.* **1850**, 552); GARREAU (*Compt. rend.* **32**, 298; *Instit.* **19**, 106; *Pharm. C.-B.* **1851**, 297 u. 762; *J. B.* **1851**, 553); ROBIN (*Compt. rend.* **33**, 37; *Pharm. C.-B.* **1851**, 624; *J. B.* **1851**, 553); A. KNOP u. W. KNOP (*Pharm. C.-B.* **1851**, 609 u. 721; **1852**, 593; *J. B.* **1851**, 553; **1852**, 673); LUCK (*Ann.* **78**, 85; *J. B.* **1851**, 556); MÈNE (*Compt. rend.* **32**, 180; *J. B.* **1851**, 556); VOGEL JR. u. WITTWER (*Abh. Bayer. Akad.* **6**, II, 265; *J. B.* **1852**, 671); GARREAU (*Compt. rend.* **34**, 104; *J. B.* **1852**, 672); VILLE (*Compt. rend.* **35**, 464 u. 650; *Arch. phys. nat.* **21**, 329; *J. prakt. Chem.* **58**, 10 u. 368; *J. B.* **1852**, 672); F. UNGER (*Ber. Wien. Akad.* **9**, (1852) 885; **10**, 404 u. 414; **12**, 367; *Pharm. C.-B.* **1853**, 641; **1854**, 692; *J. B.* **1853**, 557; **1854**, 642); W. KNOP (*J. prakt. Chem.* **59**, 65; *Pharm. C.-B.* **1853**, 465 u. 646; *J. B.* **1853**, 558); GLADSTONE (*Chem. Gaz.* **1855**, 420; *J. B.* **1855**, 703); HELLRIEGEL (*J. prakt. Chem.* **64**, 94; *Pharm. C.-B.* **1855**, 216; *J. B.* **1855**, 703); DUCHARTRE (*Compt. rend.* **42**, 37; *Instit.* **24**, 21; *J. B.* **1856**, 681); A. C. OUDEMANS u. N. W. P. RAUWENHOFF (*Scheik. Onderz.* **2**, I, 1; *J. B.* 1858, 491); POLLACCI (*Cimento* **8**, 10; *J. B.* **1858**, 500); CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **54**, 321; *Compt. rend.* **47**, 483; *J. Pharm.* [3] **35**, 108; *J. B.* **1858**, 508); BOUSSINGAULT (*Compt. rend.* **53**, 862; *Répert. Chim. appl.* **3**, 449; *J. B.* **1861**, 733; *Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, 295; *J. B.* **1862**, 504; *C.-B.* **1863**, 273); M. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* **87**, 129; *J. B.* 1862, 501); CORENWINDER (*Compt. rend.* **57**, (1863) 266; *Bull. soc. chim.* [2] **1**, (1864) 56; *J. B.* **1863**, 600); S. CLOEZ (*Compt. rend.* **57**, 834; *J. B.* **1863**, 600); P. DE FAUCONPERT (*Compt. rend.* **58**, 334; *Instit.* **32**, 49; *J. B.* **1864**, 594); P. P. DEHÉRAIN (*Bull. soc. chim.* [2] **2**, 136; *J. B.* **1864**, 595); C. LEA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **37**, 373; *C.-B.* **1864**, 971; *J. B.* 1864, 595); A. CAHOURS (*Compt. rend.* **58**, 495, 653 u. 1206; *Bull. soc. chim.* [2] **1**, 254; **2**, 146; *Instit.* **32**, 81; 123 u. 202; *J. prakt. Chem.* **93**, 5; *C.-B.* **1864**, 394 u. 396;

J. B. **1864**, 596 u. 597; *C.-B.* **1865**, 15); Chatin (*Compt. rend.* **58**, 576; *Instit.* **32**, 123; *C.-B.* **1864**, 395; *J. B.* **1864**, 597); Fremy (*Compt. rend.* **58**, 656; *J. B.* **1864**, 597); Boussingault (*Compt. rend.* **60**, 872; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, 444; *Z. Chem.* [2] **1**, 535; *C.-B.* **1865**, 628; *J. B.* **1865**, 615); V. Jodin (*Compt. rend.* **61**, 911; *J. B.* **1865**, 616; *Bull. soc. chim* [2] **5**, 465; *C.-B.* **1866**, 107); Corenwinder (*Compt. rend.* **60**, 102; *Bull. soc. chim.* [2] **3**, 145; *J. Pharm.* [4] **1**, 203; *Dingl.* **176**, 247; *C.-B.* **1865**, 766; *J. B.* **1865**, 617); E. Baudrimont (*J. Pharm.* [4] **2**, 446; *J. B.* **1865**, 617; *Z. Chem.* [2] **2**, (1866) 156); Boussingault (*Compt. rend.* **64**, 924 u. 983; *Instit.* **35**, 154; *J. Pharm.* [4] **6**, 174; *J. B.* **1867**, 755); G. Lechartier (*Compt. rend.* **65**, 1087; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, 156; *J. B.* **1867**, 757); J. Cailletet (*Compt. rend.* **65**, 322; *J. Pharm.* [4] **6**, 256; *Z. Chem.* [2] **3**, 701; *J. B.* **1867**, 757; *J. prakt. Chem.* **105**, 61; *C.-B.* **1868**, 718); Corenwinder (*Compt. rend.* **65**, 781; *J. B.* **1867**, 759); G. Lechartier u. F. Bellamy (*Compt. rend.* **69**, 356 u. 466; *J. B.* **1869**, 1097); P. P. Dehérain (*Compt. rend.* **69**, 929; *J. B.* **1869**, 164); Van Tiegham (*Compt. rend.* **69**, (1869) 482); Ed. Prillieux (*Compt. rend.* **69**, 408; *J. prakt. Chem.* **107**, 441; *J. B.* **1869**, 164); A. Petit (*Compt. rend.* **69**, 760; *J. B.* **1869**, 799); Boussingault (*Compt. rend.* **69**, 410; *Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, 321; *J. B.* **1869**, 799); Th. Schloesing (*Compt. rend.* **69**, 353; *J. B.* **1869**, 800); W. Pfeffer (*Pogg.* **148**, 86; *Chem. N.* **27**, 133; *J. B.* **1873**, 167); E. Gerland (*Pogg.* **148**, 99; *J. B.* **1873**, 168); J. Boehm (*Ber.* **6**, 550; **8**, 752; **10**, 1804; *J. B.* **1873**, 841; **1875**, 815; **1877**, 924); P. P. Dehérain u. H. Moissan (*Compt. rend.* **78**, 1112; *J. B.* **1874**, 895); Mercadante u. Colosi (*Gazz. chim. ital.* **1875**, 32; *Ber.* **8**, 442; *J. B.* **1875**, 818); Müntz (*Compt. rend.* **80**, 178; *J. B.* **1875**, 819); C. Bender (*Ann.* **178**, 361; *J. B.* **1875**, 823); Boussingault (*Compt. rend.* **82**, 788; *Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, 433; *J. B.* **1876**, 862); A. Stutzer (*Ber.* **9**, 1395 u. 1570; *J. B.* **1876**, 863); A. Baeyer (*Ber.* **3**, 63; *J. B.* **1870**, 897); Corenwinder (*Compt. rend.* **82**, 1159; *J. B.* **1876**, 864); G. Lechartier u. F. Bellamy (*Ber.* **9**, (1876) 65); H. Struve (*Ber.* **9**, (1876) 501); J. W. Moll (*Dingl.* **226**, 109; *Landw. Jahrb.* **1877**, 327; *Arch. néerland.* **12**, 399; *J. B.* **1877**, 924); Schreiner (*Ber.* **10**, (1877) 2234); Church (*Chem. N.* **40**, 260; *J. Chem. Soc.* **35**, 33; *J. B.* **1879**, 886); M. Schmöger (*Ber.* **12**, 753; *J. B.* **1879**, 886); C. W. Siemens (*Pharm. J. Trans.* [3] **10**, 755; *J. B.* **1880**, 1044); A. Famintzin (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] **26**, 136 u. 296; *J. B.* **1880**, 1045); P. P. Dehérain u. L. Maquenne (*C.-B.* **1880**, 73; *J. B.* **1880**, 1046); A. H. Church (*J. Chem. Soc.* **37**, 1; *J. B.* **1880**, 1047); A. Mayer (*Landw. Versuchsstat.* **24**, 271; *J. B.* **1880**, 1048); J. B. Lawes (*Phil. Mag.* [5] **11**, 206; *C.-B.* **1881**, 444; *J. B.* **1881**, 1002); Pringsheim (*Ber. Berl. Akad.* **1881**, 504; *J. B.* **1881**, 1003); A. Mori (*C.-B.* **1882**, 565; *J. B.* **1882**, 1143); Th. Weyl (*Arch. Physiol.* **30**, 374; *J. B.* **1883**, 1383); T. L. Phipson (*Chem. N.* **48**, 205; *J. B.* **1883**, 1387); J. Böhm (*Bot. Ztg.* **1883**, Nr. 32 bis 34; *J. B.* **1883**, 1388); M. Ballo (*Ber.* **17**, 6; *J. B.* **1884**, 1426); Th. W. Engelmann (*Arch. néerland.* **19**, 186; *J. B.* **1884**, 1429); J. Reinke (*Pharm. J. Trans.* [3] **15**, 268; *J. B.* **1884**, 1429; *Ber. d. Bot. Ges.* **1**, 395; *C.-B.* **1884**, 220; *J. B.* **1884**, 1438); A. Mayer (*Landw. Versuchsstat.* **30**, 217; *J. B.* **1884**, 1430); T. L. Phipson (*Chem. N.* **50**, 37 u. 288; *J. B.* **1884**, 1431); G. Bonnier u. L. Mangin (*Compt. rend.* **99**, 160; **100**, 1092 u. 1519; **101**, 887 u. 1020; *J. B.* **1884**, 1431; **1885**, 1787 u. 1788); P. P. Dehérain u. L. Maquenne (*Compt. rend.* **100**, 1234; **103**, 167; *J. B.* **1885**, 1788; **1886**, 1801); Berthelot u. André (*Compt. rend.* **101**, 24; *J. B.* **1885**, 1789); P. Regnard (*Compt. rend.* **101**, 1293; *J. B.* **1885**, 1797); J. H. Gilbert (*Chem. N.* **52**, 263; *J. B.* **1885**, 1797); N. G[illegible]nt u. Peyrou (*Compt. rend.* **100**, 1475; **101**, 485; *J. B.* **1885**, 1798); Peyrou (*Compt. r*[illegible] **101**, 1023; *J. B.* **1885**, 1798); H. Putz (*C.-B.* **1886**, 774; *J. B.* **1886**, 1801); N. Pringsheim (*Ber. Berl. Akad.* **1886**, 137 u. 651; **1887**, 736; *J. B.* **1886**, 1803 u. 1807; **1887**, 2283; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, 256; *J. B.* **1887**, 2294); H. Brunner u. E. Chuard (*Ber.* **19**, 595; *J. B.* **1886**, 1804); Kreusler (*Landw. Versuchsstat.* **32**, 403; *J. B.* **1886**, 2099); A. Mayer (*Landw. Versuchsstat.* **34**, 127; *J. B.* **1887**, 2284); Berthelot u. André (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, 85; *J. B.* **1887**, 2289); U. Kreussler (*Landw. Jahrb.* **16**, (1887) 711; **17**, 161; *J. B.* **1888**, 2346); Th. W. Engelmann (*Arch. néerland.* **22**, 1; *J. B.* **1887**, 2294); H. Rodewald (*Biederm. C.-B.* **17**, 384; *J. B.* **1888**, 2346); Pellat (*Compt. rend.* **107**, 34; *J. B.* 1888, 296); H. Jumelle (*Naturw. Rdsch.* **4**, 143; *C.-B.* **1889** I, 526); Th. Bokorny (*Pharm. Ztg.* **34**, 673; *C.-B.* **1889** II, 1052); E. H. Acton (*Proc. Roy. Soc.* **46**, 118; *Naturw. Rdsch.* **4**, (1889) 594; *C.-B.* **1890** I, 168); L. Mangin (*Compt. rend.* **109**, (1889) 716; *C.-B.* **1890** I, 168); E. Aubert (*Compt. rend.* **112**, 674; *C.-B.* **1891** I, 833; *Ber.* **24**, *Ref.* 372; *Naturw. Rdsch.* **6**, 387; *C.-B.* **1891** II, 474); P. Siedler (*Ap. Ztg.* **6**, (1891) 691; *C.-B.* **1892** I, 171); L. Géneau de Lamarlière (*Compt. rend.* **115**, 368; *C.-B.* **1892** II, 621); Th. Schloesing fils (*Compt. rend.* **115**, (1892) 881 u. 1017; **117**, (1893) 756 u. 813; **131**, (1900) 716; *C.-B.* **1893** I, 54 u. 157; **1894** I, 173; **1900** II, 1280); S. Jentys (*Biederm. C.-B.* **22**, 706; *C.-B.* **1893** II, 878); A. Bach (*Compt. rend.* **116**, 1145 u. 1389; **119**, 286; *Monit. scient.* [4] **7**, 669; *C.-B.* **1893** II, 93, 262 u. 692; **1894** II, 480); Berthelot u. André (*Compt. rend.* **118**, 45 u. 104; **119**, 711; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 138; *C.-B.* **1894** I, 430 u. 431; **1895** I, 62); Berthelot (*Compt. rend.* **118**, 112; **126**, 609;

128, 1366; *C.-B.* **1894** I, 431; **1898** I, 777; **1899** II, 212; *Ann. Chim. Phys.* [7] **20**, 57; *C.-B.* **1900** I, 1122); Ad. Lieben (*Monatsh.* **16**, 211; *Ber.* **28**, *Ref.* 458; *C.-B.* **1895** II, 12); L. Mangin (*J. d'Agricult. prat.* **1896** I, 491; *Biederm. C.-B.* **25**, 689; *C.-B.* **1896** II, 1120); Th. Bokorny (*Chem. Ztg.* **20**, (1896) 1005; **22**, (1898) 99; *C.-B.* **1897** I, 177; **1898** I, 623); S. M. Losanitsch u. M. Z. Jovitschitsch (*Ber.* **30**, 136; *C.-B.* **1897** I, 354); F. G. Kohl (*Ber. d. Bot. Ges.* **15**, 111; *C.-B.* **1897** I, 867); A. Schröder (*D. R.-P.* 98749 (1897); *C.-B.* **1898** II, 998); A. Bach (*Arch. phys. nat.* [4] **5**, 401; *C.-B.* **1898** II, 42); A. Slosse (*Bull. Acad. Belg.* **35**, 547; *C.-B.* **1898** II, 421); Ed. Griffon (*Compt. rend.* **127**, (1898) 973; *C.-B.* **1899** I, 297); H. Devaux (*Compt. rend.* **128**, 1346; *C.-B.* **1899** II, 212); G. Polacci (*Boll. Chim. Farm.* **38**, 601; *C.-B.* **1899** II, 881; *Atti Ist. Bot. Pavia* **7**, Oktober 1899; *C.-B.* **1900** I, 822); H. T. Brown u. F. Escombe (*Proc. Roy. Soc.* **67**, 124; *C.-B.* **1900** II, 1172); A. Wieler u. R. Hartleb (*Ber. d. Bot. Ges.* **18**, (1900) 348; *C.-B.* **1901** I, 190); M. Harroy (*Compt. rend.* **133**, (1901) 890; *C.-B.* **1902** I, 215); P. G. Charpentier (*Compt. rend.* **134**, 671; *C.-B.* **1902** I, 1017); R. O. Herzog (*Z. physiol. Chem.* **35**, 459; *C.-B.* **1902** II, 527); P. Mazé (*Ann. Inst. Pasteur* **16**, 433; *C.-B.* **1902** II, 459); P. P. Dehérain u. E. Demoussy (*Compt. rend* **135**, 274; *C.-B.* **1902** II, 705); Ed. Griffon (*Compt. rend.* **135**, 303; *C.-B.* **1902** II, 705); Th. Bokorny (*Arch. Physiol.* **89**, 454; *C.-B.* **1902** I, 943; *Pharm. C.-H.* **43**, 201; *C.-B.* **1902** I, 1115; *Chem. Ztg.* **27**, 525; *C.-B.* **1903** II, 212; *Pharm. Post.* **36**. 153 u. 169; *C.-B.* **1903** I, 1035); Gabrielle L. C. Matthaei (*Proc. Roy. Soc.* **72**, 355; *C.-B.* **1903** II, 1451); Fr. Weis (*Compt. rend.* **137**, (1903) 801; *C.-B.* **1904** I, 46); A. Hébert u. E. Charabot (*Compt. rend.* **137**, 799; *C.-B.* **1904** I, 46); A. J. Nabokich (*Ber. d. Bot. Ges.* **21**, (1903) 467; *C.-B.* **1904** I, 194); E. Demoussy (*Compt. rend.* **136**, 325; **138**, 291; *C.-B.* **1903** I, 655; **1904** I, 832); N. A. Maximow (*Ber. d. Bot. Ges.* **22**, 225; *C.-B.* **1904** II, 49); P. Mazé u. A. Perrier (*Compt. rend.* **139**, 470; *C.-B.* **1904** II, 997); H. Euler (*Ber.* **37**, 3411; *C.-B.* **1904** II, 1328); A. Bach (*Ber.* **37**, 3985; *C.-B.* **1904** II, 1619); E. Urbain (*Compt. rend.* **139**, 606; *C.-B.* **1904** II, 1548); W. Löb (*Ber.* **37**, 3593; *C.-B.* **1904** II, 1549); E. Demoussy (*Compt. rend.* **138**, 291; **139**, (1904) 883; *C.-B.* **1904** I, 832; **1905** I, 38); G. Plancher u. C. Ravenna (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) II, 459; *C.-B.* **1905** I, 267); J. Friedel (*Compt. rend.* **140**, 169; *C. B.* **1905** I, 619); H. Euler (*Ark. Kem. Min.* **1**, 329; *C.-B.* **1905** I, 941); H. u. A. Euler (*Ark. Kem. Min.* **1**, 347; *C.-B.* **1905** I, 941); Ch. Bernard (*Compt. rend.* **140**, 509; *C.-B.* **1905** I, 941); J. Lefèvre (*Compt. rend.* **141**, 211 u. 664; *C.-B.* **1905** II, 558 u. 1608); W. Palladin (*Ber. d. Bot. Ges.* **23**, 240; *C.-B.* **1905** II, 639); J. A af Hällström (*Ber.* **38**, 2288; *C.-B.* **1905** II, 672); F. Frost Blackman u. Gabrielle L. C. Matthaei (*Proc. Roy. Soc.* [B] **76**, 402; *C.-B.* **1905** II, 1105); A. Kanitz (*Z. Elektrochem.* **11**, 689: *C.-B.* **1905** II, 1504); E. Drabble u. H. Lake (*Proc. Roy. Soc.* [B] **76**, 351; *C.-B.* **1905** II, 774); F. Hueppe (*Arch. Anat. Physiol., Physiol. Abt.*, **1905**; *Suppl.* I, 33; *C.-B.* **1905** II, 1804); W. Löb (*Z. Elektrochem.* **11**, 745; **12**, 282; *C.-B.* **1905** II, 1609; **1906** I, 1556); Kassowitz (*Naturw. Rdsch.* **20**, 417; *C.-B.* **1905** II, 971); J. Lefèvre (*Compt. rend.* **141**, (1905) 834; *C.-B.* **1906** I, 145); J. Stoklasa, A. Ernest, J. Truka u. E. Vitek (*Ber. d. Bot. Ges.* **24**, 22; *C.-B.* **1906** I, 1036); F. L. Usher u. J. H. Priestley (*Proc. Roy. Soc.* [B] **77**, 369; **78**, 318; *C.-B.* **1906** I, 1441; II, 1851); W. Palladin (*Ber. d. Bot. Ges.* **24**, 97; *C.-B.* **1906** I, 1441; *Z. physiol. Chem.* **47**, 407; *C.-B.* **1906** I, 1705); F. G. Kohl (*Ber. d. Bot. Ges.* **24**, 222; *C.-B.* **1906** II, 442); J. Stoklasa (*Z. Ver. Zuckerind.* **1906**, 815; *C.-B.* **1906** II, 1211); J. Fischer (*Z. Elektrochem.* **12**, 654; *C.-B.* **1906** II, 1573); W. Lubimenko (*Compt. rend.* **143**, 609; *C.-B.* **1906** II, 1727); R. Willstätter (*Ann.* **350**, 48; *C.-B.* **1907** I, 275); A. Nathanson (*Sächs. Ber.* **59**, 211; *C.-B.* **1907** II, 615); E. Fischer (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 220; *J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1749; *C.-B.* **1908** I, 1189); A. F. Lebedew (*Biochem. Z.* **7**, 1; *C.-B.* **1908** I, 545); A. J. Ewart (*Proc. Roy. Soc.* [B] **80**, 30; *C.-B.* **1908** I, 869); A. Meyer (*Landw. Versuchsstat.* **68**, 67; *C.-B.* **1908** I, 1402). — Modell der Kohlensäureassimilation: E. Baur (*Z. physik. Chem.* **63**, 683; *C.-B.* **1908** II, 1447).

L. Verwendung. a) *Des gasförmigen.* — Zur Darst. von künstlichen kohlensauren Wässern und von Kohlensäurebädern. Vgl. besonders: A. Gawalowski (*Dingl.* **212**, 402; *J. B.* **1874**, 1097); C. Umney (*Pharm. J. Trans.* [3] **5**, 583; *J. B.* **1875**, 213); J. Milne (*Chem. N.* **31**, 77; *J. B.* **1875**, 214); A. A. Mondollot (*Ber.* **10**, (1877) 414); J. Förster (*Pharm. Z. Rußl.* **18**, 225; *J. B.* **1879**, 1107); Nagel, Trotha u. Mehrle (*Chem. Ztg.* **4**, 341; *J. B.* **1880**, 1245); W. A. H. Naylor (*Pharm. J. Trans.* [3] **15**, 731; *J. B.* **1885**, 2154); A. Knoop (*D. R.-P.* 46144 (1888); *Ber.* **22**, (1889), *Ref.* 212); R. Nithak (*D. R.-P.* 46644 (1887); *Ber.* **22**, (1889), *Ref.* 315); P. Petzold (*D. R.-P.* 49985 (1889); 53320 (1889); *Ber.* **23**, (1890), *Ref.* 126; **24**, (1891), *Ref.* 174); E. Sandow (*D. R.-P.* 61732 (1892); *Ber.* **25**, (1892), *Ref.* 480); M. L. Orr, P. G. Hovenden u. J. Vass (*Engl. P.* 19927 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 259; *C.-B* **1892** I, 840); C. u. Fr. Bartelt (*D. R.-P.* 76270 (1893); *Ber.* **27**, (1894), *Ref.* 951); Fr. Kaiser gen. Keller (*D. R.-P.* 77230 (1893); *Ber.* **28**, (1895), *Ref.* 93); A. Vivien (*D. R.-P.* 81164 (1894); *Ber.* **28**, (1895), *Ref.* 683); J. J. Latsche

(*Pharm. Z. Rußl.* **34**, 578; *C.-B.* **1895** II, 1051); P. Siedler (*Ap. Ztg.* **10**, (1895) 788; *C.-B.* **1896** I, 173); Czaplewski (*Hyg. Rdsch.* **5**, (1895), 829 u. 884; **6**, 715; *C.-B.* **1896** I, 173; II, 710); A. Dräer (*Hyg. Rdsch.* **6**, 553; *C.-B.* **1896** II, 710); R. Blasius (*Hyg. Rdsch.* **6**, 716; *C.-B.* **1896** II, 711); Douglas Herman (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 859; *C.-B.* **1897** I, 275); S. Herczeg u. J. Derekas (*D. R.-P.* 106056 (1899); *C.-B.* **1900** I, 881); M. Elb (*D. R.-P.* 187948 (1904); *C.-B.* **1907** II, 1816); K. Kisskalt (*Hyg. Rdsch.* **18**, 817; *C.-B.* **1908** II, 1374). — Zum Imprägnieren von Wein, Bier usw. Vgl. besonders: O. Zwietusch (*D. R.-P.* 4931 (1878); *Ber.* **12**, (1879) 860); P. Broedtler (*D. R.-P.* 17692 (1881); *Ber.* **15**, (1882) 1354); B. Gosio (*Wchschr. Brau.* **10**, 641; *C.-B.* **1893** II, 304). S. a. P. Kulisch (*Weinbau u. Weinhandel* **14**, 200; *C.-B.* **1896** II, 273). — Zum Konservieren von Fleisch. Maebride bei Sigaud de la Fond (*Essai sur differ. espèces d'air etc.* **1769**); Hermbstädt (*Syst. Grundr. der allgem. Experimentalchem. etc.* **1791**); H. Kolbe (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, 249; **28**, 61; *Ber.* **15**, 2746; **16**, 2528; *J. B.* **1882**, 1241; **1883**, 1724); O. Rebuffat (*Gazz. chim. ital.* **14**, 15; *Ber.* **17**, *Ref.* 263; *J. B.* **1884**, 1523). S. dagegen C. Steinmetz (*C.-B. Bakteriol.* **15**, 677; *C.-B.* **1894** II, 252). — Bei der Brotbereitung. J. Dauglish (*Polyt. C.-B.* **1858**, 766; *C.-B.* **1858**, 496; *J. B.* **1858**, 657); Odling (*Pharm. J. Trans.* [2] **1**, 331; *Dingl.* **155**, 148; *C.-B.* **1860**, 220; *J. B.* **1859**, 734). — Zur Abscheidung von Kaseïn aus Kuhmilch. Sal Székely (*Verh. Ges. Naturf.* **1902** II, 626; *C.-B.* **1903** II, 1460; *D. R.-P.* 126423 (1900); *C.-B.* **1901** II, 1376). S. a. W. S. Borisowsky (*Pharm. Z. Rußl.* **32**, 662; *C.-B.* **1893** II, 1108). — In den Zuckerfabriken. Vgl. besonders: Mohr (*Ann.* **61**, (1847) 81; *Arch. Pharm.* [2] **53**, (1848) 44; *J. B.* **1847/48** 335); du Mênil (*Arch. Pharm.* [2] **51**, (1847) 23; **54**, (1848) 8; *J. B.* **1847/48**, 335); Gräger (*Arch. Pharm.* [2] **55**, (1848) 159; *J. B.* **1847/48**, 335); Kuhlmann (*Ann.* **27**, (1838) 17; *Compt. rend.* **30**, (1850) 341; *Dingl.* **116**, 61; *Instit.* **18**, 61; *J. B.* **1850**, 677 u. 679); Rousseau u. Payen (*Instit.* **18**, 330; *Compt. rend.* **31**, 539; *Dingl.* **115**, 457; **116**, 297; **118**, 221; *J. B.* **1850**, 677); Michaelis (*Dingl.* **115**, 444; *J. B.* **1850**, 679); J. Weisberg (*Z. Ver. Zuckerind.* **41**, 170 u. 179; *C.-B.* **1898** II, 1147 u. 1223). — Zur Invertierung von Kohlenhydraten. M. Bachet u. D. Savalle (*Chem. Ind.* **1**, 269; *J. B.* **1878**, 1154); M. Baswitz (*Ber.* **11**, 1443; *J. B.* **1878**, 1034); E. Tummely u. O. Vier (*Z. Ver. Zuckerind.* **1898**, 740; *C.-B.* **1889** II, 827). — Gegen gewisse Formen von Dyspnöe. E. Weill (*Compt. rend.* **106**, 611; *J. B.* **1888**, 2443). — Als Heilmittel gegen Bergkrankheit: A. Mosso (*Atti dei Linc.* [5] **14**, I, 308; *C.-B.* **1905** I, 1505); A. Aggazzotti (*Atti dei Linc.* [5] **14**, II, 290; *C.-B.* **1905** II, 1274). — Zur Erzeugung eines Vakuums. C. Brunner (*Pogg.* **94**, 523; *Arch. phys. nat.* **24**, 164; *J. B.* **1854**, 86). — Verschiedenes. Mit CO_2 getriebene Lokomotive: Jagu (*Compt. rend.* **26**, (1848) 339 u. 390; *J. B.* **1847/48**, 151). Verwendung des natürlichen CO_2: H. Schleicher (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **25**, 229; *C.-B.* **1907** II, 1994). Verwendung des im Betriebe der Spiritusbrennereien frei werdenden CO_2: Ch. A. Faswitt (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 92; *J. B.* **1886**, 2050).

b) *Des flüssigen.* — Zur Herstellung von künstlichen Mineralwässern, Schaumwein, Brauselimonaden usw. B. Schwalbe (*Z. physik.-chem. Unterr.* **9**, 1; *C.-B.* **1896** I, 358); G. Kerr-Thomas (*Z. ges. Brauw.* **19**, 258; *C.-B.* **1896** II, 141). Weitere Literatur s. a. S. 676. Kohlensäurepatrone zur Abspundung der Biere mittelst fl. CO_2: F. Poirie (*D. R.-P.* 91805 (1895); *C.-B.* **1897** II, 559). Maschine zum Imprägnieren von Wein, Bier und dgl. in Flaschen mit CO_2: C. Ameye (*D. R.-P.* 92989 (1896); *C.-B.* **1897** II, 925). Vorrichtung zum Sättigen von W. in Syphonflaschen mit CO_2: J. Csaplovisz u. J. Záborosky (*D. R.-P.* 103443 (1898); *C.-B.* **1899** II, 891). Behälter zur Aufnahme von CO_2 enthaltenden Flüssigkeiten: Wrightson (*D. R.-P.* 199106 (1906); *C.-B.* **1908** II, 653). — Als Druckerzeuger. O. Lehmann (*Z. Kryst.* **12**, 389; *J. B.* **1886**, 11); B. Schwalbe; G. Kerr-Thomas. — In Kühlanlagen zur Aufbewahrung von Nahrungs- und Genußmitteln. Vgl. besonders: W. Herberts (*D. R.-P.* 32641 (1884); 33626; 35127 (1885); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 373); R. Pictet (*Compt. rend.* **100**, 329; *Arch. phys. nat.* [2] **13**, 212 u. 397; *J. B.* **1885**, 147); Raydt (*Z. Ver. d. Ing.* **1889**, 637; *C.-B.* **1889** II, 525); B. Schwalbe; G. Kerr-Thomas. — Aus CO_2 und SO_2 bestehende Verflüchtigungs-Fl. für Kältemaschinen: R. Pictet (*D. R.-P.* 33733 (1885); *Ber.* **19**, *Ref.* 44; *J. B.* **1886**, 2014). — Zu Feuerlöschzwecken. Vgl. besonders: W. B. Dick u. Co. (*Engng.*, Oktober **1869**, 240; *Dingl.* **194**, 418; *J. B.* **1869**, 1034); F. M. Barber (*Am. Chemist* **5**, 395; *J. B.* **1875**, 1153); H. Bornträger (*Z. anal. Chem.* **29**, 140; *Ber.* **23**, *Ref.* 412; *C.-B.* **1890** I, 973). — Zur Bestim-

mung des Luftwechsels in geschlossenen Räumen. R. J. PETRI (*Z. Hyg.* **6**, 453; *C.-B.* **1889** II, 299). — Zur schnellen Filtration und Sterilisation organischer Flüssigkeiten. A. D'ARSONVAL (*Compt. rend.* **112**, 667; *Ber.* **24**, (1891) *Ref.* 372). — Zur Extraktion von Fettstoffen, Ölen und Harzen. ALBERT SACHS (*D. R.-P.* 163057 (1904); *C.-B.* **1905** II, 1208). — In der Eisenindustrie. F. A. KRUPP (*D. R.-P.* 17056 (1881); A. W. HOFMANN (*Ber.* **15**, 2669; *J. B.* **1882**, 208); J. DELPIERRE (*Monit. scient.* [3] **15**, 687; *J. B.* **1885**, 2070). — In der Ammoniaksodaindustrie. VERZYL (*Belg. P.* vom 30. XII. 1876; *Ber.* **11**, (1878) 351). — Übersichten über die technische Verwertung: A. W. HOFMANN; J. DELPIERRE; B. SCHWALBE; G. KERR-THOMAS.

c) *Des festen.* — Zu Kältemischungen. Literatur, s. S. 654. — Zur Aufbewahrung von Radiumemanation. P. BERGELL (*D. R.-P.* 175033 (1905); *C.-B.* **1906** II, 938).

M. Karbonate. a) *Allgemeines.* — In den Karbonaten sind entweder beide H-Atome der hypothetischen Säure H_2CO_3 durch Metalle vertreten, $M^{\cdot}_2CO_3$, *sekundäre, neutrale, normale, gesättigte Karbonate, einfach kohlensaure Salze,* oder es ist nur ein Atom ersetzt, $M^{\cdot}HCO_3$, *primäre, saure, halbgesättigte Karbonate, zweifach kohlensaure Salze.* Außerdem existieren zahlreiche Doppelsalze von Metall- und Alkalikarbonaten. — Allgemeines über die Konstitution der Karbonate von Erdalkalien: H. ROSE (*Pogg.* **94**, 481; **95**, 96; *Ber. Berl. Akad.* **1855**, 98; *Pharm. C.-B.* **1855**, 222; *J. prakt. Chem.* **64**, 381; *Viertelj. prakt. Pharm.* **4**, 581; *J. B.* **1855**, 273; *Pogg.* **95**, 284; *Ber. Berl. Akad.* **1855**, 271; *J. prakt. Chem.* **65**, 316; *Viertelj. prakt. Pharm.* **5**, 72; *Pharm. C.-B.* **1855**, 504; *J. B.* **1855**, 275). — Von Magnesium: H. ROSE (*Pogg.* **83**, 417; *Ber. Berl. Akad.* **1851**, 459; *J. prakt. Chem.* **53**, 488; *Ann.* **80**, 234; *Pharm. C.-B.* **1851**, 636; *J. B.* **1851**, 303; *Pogg.* **84**, 461; *Ber. Berl. Akad.* **1851**, 656; *J. prakt. Chem.* **54**, 278; *Ann.* **80**, 236; *Pharm. C.-B.* **1851**, 897; *J. B.* **1851**, 304); H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **32**, 875; *Instit.* **19**, 194; *Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 75; *J. prakt. Chem.* **54**, 219; *Ann.* **80**, 245; *J. B.* **1851**, 309; *Pharm. C.-B.* **1852**, 217; *Compt. rend.* **34**, 330; *Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, 438; *Ann.* **84**, 228; *J. prakt. Chem.* **55**, 481; *Instit.* **20**, 66; *Pharm. C.-B.* **1852**, 252; *J. B.* **1852**, 325). — Von Aluminium: LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 502; *Ann.* **100**, 374; *J. B.* **1856**, 551; *C.-B.* **1857**, 145); WALLACE (*Chem. Gaz.* **1858**, 410; *J. B.* **1858**, 70); BARRATT (*Chem. N.* **1**, 110; *Chem. Soc. Quart. J.* **13**, 90; *J. prakt. Chem.* **82**, 61; *J. B.* **1860**, 69); TH. PARKMANN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **34**, 321; *Chem. N.* **7**, 112; *J. prakt. Chem.* **94**, 111; *Viertelj. prakt. Pharm.* **12**, 332; *J. B.* **1862**, 49). — Von Chrom: LEFORT (*Compt. rend.* **27**, 269; *J. Pharm.* [3] **15**, (1848) 24; *J. B.* **1847/48**, 414); LANGLOIS; WALLACE; BARRATT; TH. PARKMANN. — Von Mangan: H. ROSE (*Pogg.* **84**, 52; *Ber. Berl. Akad.* **1851**, 597; *J. prakt. Chem.* **54**, 23; *Ann.* **80**, 235; *Pharm. C.-B.* **1851**, 778; *J. B.* **1851**, 304). — Von Zink: H. ROSE (*Pogg.* **85**, 107; *Viertelj. prakt. Pharm.* I, 356; *Ber. Berl. Akad.* **1852**, 31; *J. prakt. Chem.* **55**, 295; *Ann.* **84**, 107; *Pharm. C.-B.* **1852**, 185; *J. B.* **1852**, 306); H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Literatur wie oben bei Magnesiumkarbonat). — Von Cadmium: H. ROSE (*Pogg.* **85**, 304; *Ber. Berl. Akad.* **1852**, 83; *J. prakt. Chem.* **55**, 458; *Ann.* **84**, 212; *Pharm. C.-B.* **1852**, 235; *J. B.* **1852**, 307). — Von Zinn: H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Compt. rend.* **34**, 330 usw. wie oben; *J. B.* **1852**, 325). — Von Nickel und Kobalt: H. ROSE (*Pogg.* **84**, 547; *Ber. Berl. Akad.* **1851**, 759; *Ann.* **80**, 237; *J. B.* **1851**, 306; *J. prakt. Chem.* **55**, 222; *Pharm. C.-B.* **1852**, 125); H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Literatur wie oben bei Magnesiumkarbonat). — Von Kupfer: H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Von Blei: H. ROSE (Literatur wie oben bei Mangankarbonat; ferner *Pogg.* **95**, 426; *Ber. Berl. Akad.* **1855**, 388; *Pharm. C.-B.* **1855**, 583; *J. prakt. Chem.* **66**, 166; *Viertelj. prakt. Pharm.* **5**, 76; *J. B.* **1855**, 276). — Von Eisen: LANGLOIS; WALLACE; BARRATT; TH. PARKMANN. — Von Silber: H. ROSE (Literatur wie oben bei Cadmiumkarbonat). — Vgl. a. noch LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 343; *Compt. rend.* **35**, 629; *J. B.* **1852**, 324 u. 433); L. JOULIN (*Compt. rend.* **76**, 558; *Bull. soc. chim.* [2] **19**, 338; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 248; *Ber.* **6**, 72 u. 266; *J. B.* **1873**, 48).

Eine ganze Reihe von Schwermetallen bilden mit Bikarbonaten ($KHCO_3$) komplexe Anionen. Untersucht wurden die durch ihre intensive Farbe ausgezeichneten Derivate des $Cu^{\cdot\cdot}$ (schön kornblumenblau), des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (gelb bis purpurrot) und des Uranyls (intensiv gelb). Sämtliche Lsgg. diffundieren durch Pergamentpapier, enthalten also das Schwermetallderivat nicht kolloid gelöst. Alle drei Metallderivate erweisen sich als Anionen, denn sie wandern nach der Anode. Außer Cu, Fe und Uranyl scheinen, wenn auch in einem geringeren Grade, Karbonatkomplexe zu bilden: Mg, Cr, Co und Ni. Aus den

elektromotorischen Messungen geht hervor, daß bei den Cuprilösungen 1 Mol.-Komplex aus 1 Mol. Cupriion und 2 Mol. Bikarbonation besteht. Dissoziationskonstante $k = 5 \times 10^{-3}$. Das Anion scheint einwertig zu sein. In den blauen Lsgg. ist vielleicht sogar der Hauptmenge nach die undissoziierte Säure $Cu(CO_3H)_2$ enthalten. Das komplexe Anion hat wahrscheinlich eine relativ große Dissoziationskonstante und ist dementsprechend nur in sehr geringer Konz. vorhanden. Daher ist auch Komplexbildung nur in nahezu neutralen Lsgg. zu beobachten. R. LUTHER u. B. KRONVALL (*Z. anorg. Chem.* **46**, 170; *C.-B.* **1905** II, 964). S. a. H. OST (*Ber.* **23**, 1035; *C.-B.* **1890** I, 946); W. COLEBROOK REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* **73**, 262; *C.-B.* **1898** I, 1211); M. GRÖGER (*Ber.* **34**, 429; *C.-B.* **1901** I, 664); T. B. WOOD u. H. O. JONES (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 171; *C.-B.* **1907** II, 782).

b) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bei der Einw. von CO auf höhere Metalloxyde. Die B. verläuft z. B. nach: $PbO_2 + CO = PbO + CO_2$ und: $PbO + CO_2 = PbCO_3$ in zwei Stadien. C. R. A. WRIGHT u. A. P. LUFF (*J. Chem. Soc.* **33**, 504; *Chem. N.* **38**, 328; *Ber.* **11**, 2145; *J. B.* **1878**, 235). — 2. Bei der Einw. von CO_2 auf Metalloxyde bzw. Hydroxyde. CO_2 vereinigt sich mit Na_2O bei gegen 400° plötzlich und unter lebhaftem Erglühen des Na_2O; +75480 cal. BEKETOFF (*Bull. soc. chim.* [2] **34**, 328; *Ber.* **13**, 2391; *J. B.* **1880**, 110). CaO nimmt beim Glühen über der einfachen Weingeistlampe mehr als ½ Aeq. CO_2 auf. Bei jahrelangem Stehen an der Luft sättigt sich CaO mit CO_2 nahezu vollständig. $Ca(OH)_2$ nimmt in einem 24mal kürzeren Zeitraume dieselbe Menge CO_2 auf wie CaO bei gewöhnlicher Temp. A. VOGEL JR. (*N. Jahrb. Pharm.* **9**, 289; *J. B.* **1858**, 126). Die wasserfreien Alkali- und Erdalkalioxyde können nach J. KOLB (*Compt. rend.* **64**, 861; *Bull. soc. chim.* [2] 8, 166; *J. Pharm.* [4] **5**, 444; *J. prakt. Chem.* **102**, 56; *Z. Chem.* [2] **3**, 380; *J. B.* **1867**, 135) ebensowenig wie ihre trockenen Hydroxyde bei gewöhnlicher Temp. CO_2 absorbieren. Wasserfreies CO_2 verbindet sich nicht mit den wasserfreien Oxyden der Erdalkalimetalle, mit ihren Monohydraten und auch nicht mit $Ba(OH)_2,H_2O$. C. SCHEIBLER (*Ber.* **19**, 1973; *J. B.* **1886**, 393). $Sr(OH)_2,H_2O$ kann bei gewöhnlicher Temp. durch CO_2 vollständig in $SrCO_3$ übergeführt werden, während $Sr(OH)_2$ nur Spuren von CO_2 absorbiert. C. HEYER (*Ber.* **19**, 2684; *J. B.* **1886**, 394). S. a. C. SCHEIBLER (*Ber.* **19**, 2865; *J. B.* **1886**, 394). $Sr(OH)_2$ wird durch CO_2 unter B. von normalem und wasserhaltigem basischen Karbonat zersetzt. R. FINKENER (*Ber.* **19**, 2958; *J. B.* **1886**, 394). S. dagegen C. HEYER (*Ber.* **19**, 3222; *J. B.* **1886**, 394). CO_2 trübt beim Durchleiten wss. Lsgg. von $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$. Absorption von CO_2 durch MgO: B. H. PAUL u. A. J. COWNLEY (*Pharm. J.* **61**, 389; *C.-B.* **1898** II, 961). Bei der Behandlung von $Mg(OH)_2$ in wss. Suspension hat die erzielte Lsg. immer einen wechselnden Gehalt an MgO. Es verbleibt aber unabhängig von der in W. verteilten Menge $Mg(OH)_2$ ein Rückstand, der neben nur dem einen Karbonat $MgCO_3,3H_2O$ einen unangegriffenen, ziemlich konstanten Rest von durchschnittlich 3% $Mg(OH)_2$ enthält. M. MONHAUPT (*Chem. Ztg.* **28**, 868; *C.-B.* **1904** II, 1194). S. a. P. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, 141; *C.-B.* **1907** I, 695). Frisch gefälltes in W. suspendiertes $Al(OH)_3$ wird beim Einleiten von CO_2 nicht gelöst und verbindet sich auch nicht mit CO_2. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 502; *Ann.* **100**, 374; *J. B.* **1856**, 551; *C.-B.* **1857**, 145). Die Hydroxyde von Al, Cr und $Cu^{\cdot\cdot}$ sind ganz indifferent gegen CO_2; die der meisten Metalle bilden sekundäre Karbonate; einige wandeln sich z. T. in primäre um. Die Hydroxyde von Be und Y geben nur basische Karbonate, die von Mg, Tl, Ni, Co und $Cu^{\cdot}$ ausschließlich primäre. P. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, 55, 87 u. 141; *C.-B.* **1907** I, 695). Bei der Einw. von KOH auf ein Schwermetallsalz entsteht ein Kaliumsalz und das entsprechende Schwermetallhydroxyd. Durch CO_2 wird dann das Kaliumsalz in $KHCO_3$ übergeführt, während das Hydroxyd des Schwermetalls die Neutralisation der frei gewordenen Mineralsäure je nach seiner Natur mehr oder weniger vollständig besorgt. Es lassen sich demnach auf diese Weise Karbonate der Schwermetalle nicht erhalten. H. WEIL (*Chem. Ztg.* **31**, 285; *C.-B.* **1907** I, 1307). Vgl. dagegen P. N. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, 285; *C.-B.* **1907** I, 1307). Gleichgewicht zwischen CO_2 und Basen in Lsgg.: J. HENDERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 954; *C.-B.* **1908** II, 1762). — 3. Bei der Einw. von $H_2C_2O_4$ auf Nitrate. A. BERTRAND (*Monit. scient.* [3] **11**, 492; *J. B.* **1881**, 1174). — 4. Alkalisulfate verwandeln sich bei der Einw. von $Ba(HCO_3)_2$ in Karbonate. GUNNING (*J. prakt. Chem.* **67**, 10; *J. B.* **1856**, 739). — 5. In wss. Alkalilaugen löst sich CS_2 allmählich zu einer braun gefärbten Fl. unter B. von Alkalikarbonat und -sulfokarbonat nach: $3CS_2 + 6KOH = K_2CO_3 + 2K_2CS_3 + 3H_2O$. BERZELIUS (*Gilb.* **48**, (1814) 177). — 6. KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ in wss. Lsg. bilden mit COS Karbonate und

Sulfide nach: $COS + 4KOH = K_2CO_3 + K_2S + 2H_2O$; die Absorption erfolgt langsamer als bei Kohlendioxyd, THAN (*Ann. Suppl.* **5**, 236; *J. B.* **1857**, 155), aber beträchtlich schneller als bei dampfförmigem CS_2, das mit anderen Gasen gemengt ist. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **9**, 6; *J. B.* **1868**, 160). Na entzündet sich bei schwacher Rotglut in COS und verbrennt explosionsartig zu einer schwarzen, leicht schmelzbaren M. aus Kohle, Na_2S und Na_2CO_3. THAN. — 7. Alkaliacetate, -oxalate, -tartrate und -citrate verwandeln sich durch etwas Ferment (Bierhefe, Emulsin-Lsg., faulenden tierischen Schleim) bei mäßig erhöhter Temp. langsam in Alkalikarbonate. BUCHNER JR. (*Ann.* **78**, 203; *Repert.* [3] **8**, 1; *J. prakt. Chem.* **52**, 473; *J. B.* **1851**, 375). — 8. Beim Glühen von Oxalaten. L. SMITH (*Am. Chemist* **5**, 120; *Chem. N.* **30**, 234; *J. B.* **1874**, 241). — 9. Alkaliformiate und -oxalate zerfallen in schm. KOH glatt in Karbonat und Wasserstoff. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* **73**, (1840) 220); ERLENMEYER u. GÜTSCHOW (*Verh. Ver. Heidelb.* **4**, (1867) 146; *C.-B.* **1868**, 420); F. HABER u. L. BRUNER (*Z. Elektrochem.* **10**, 706; *C.-B.* **1904** II, 1091). Vgl. a. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* **73**, (1840) 123); MERZ u. TIBIRJCĂ (*Ber.* **13**, (1880) 23); MERZ u. WEITH (*Ber.* **15**, (1882) 1507). — 10. Durch Umsetzung von Schwermetallsalzen mit Alkalikarbonaten. Die Rk. zwischen Alkalikarbonaten und Metallsalzen erzeugt, gleichgültig, ob die Oxyde fähig oder unfähig sind, Hydrate zu bilden, Mischungen des Karbonats und Oxyds, im allgemeinen nach unbestimmten Verhältnissen, für einen Überschuß des Metallsalzes nur von einer gewissen Verd. ab. Die Menge des Oxyds nimmt zu mit der Verd. und der Temp., der Verlauf der Rk. wird durch Verd. und durch Überschuß eines der Salze verzögert. Als sekundäre Rk. tritt die Zers. des Metallkarbonats durch das noch nicht umgesetzte Alkalikarbonat ein. L. JOULIN.

Ansichten über die B. *natürlicher Karbonate:* T. STERRY HUNT (*Compt. rend.* **87**, 452; *J. B.* **1878**, 1280); E. W. HILGARD (*Ber.* **25**, (1892) 3624; *C.-B.* **1893** I, 437). — Nachbildung natürlicher Karbonate: SÉNARMONT (*Compt. rend.* **28**, 693; *Instit.* **17**, 177; *Pharm. C.-B.* **1849**, 535; *J. B.* **1849**, 224; *Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 129; *J. prakt. Chem.* **51**, 385; *J. B.* **1850**, 254); DAMOUR (*Compt. rend.* **44**, 561; *Instit.* **25**, 86; *J. prakt. Chem.* **71**, 375; *C.-B.* **1857**, 494; *J. B.* **1857**, 85); L. BOURGEOIS (*Compt. rend.* **94**, 991; *Bull. soc. chim.* [2] **37**, 447; *Ber.* **15**, 1754; *J. B.* **1882**, 1533; *Compt. rend.* **103**, 1088; *J. B.* **1886**, 2247).

c) *Technische Darstellung.* 1. Aus Nitraten. Man glüht Alkalinitrat mit $CaCO_3$ und laugt Alkalikarbonat aus. F. M. LYTE (*D. R.-P.* 61621 (1891); *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 483). Das $CaCO_3$ kann zweckmäßig durch Fe_2O_3 ersetzt werden. Das entstehende Alkaliferrat wird durch Auslaugen, vorzugsweise mit sd. NaOH, in $Fe(OH)_3$ und NaOH zers., welch letzteres auf Karbonat verarbeitet wird. F. M. LYTE (*D. R.-P.* 64542 (1891); *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 924; *D. R.-P.* 74538 (1893); *Ber.* **27**, *Ref.* 681; *C.-B.* **1894** II, 263). Man läßt auf ein Gemenge von Alkalinitrat mit einem indifferenten Stoffe (einem Erdalkalioxyd oder -karbonat oder einem Oxyde von Fe oder Mn) einen Strom von CO_2 und Wasserdampf nahe bei der Zers.-Temp. des Alkalinitrats einwirken. A. VOGT u. C. J. C. WICHMANN (*D. R.-P.* 69059 (1892); *Ber.* **26**, *Ref.* 646; *C.-B.* **1893** II, 508). — 2. Aus Sulfaten. Man leitet im geschlossenen Behälter durch das Gemenge von Alkalisulfat-Lsg. mit etwas mehr als der ber. Menge von gepulvertem Kalkstein unter beständigem Umrühren CO_2. Das sich bildende $Ca(HCO_3)_2$ setzt sich mit dem Alkalisulfat langsam um. PONGOWSKI (*Franz. P.* 94531 (1872); *Ber.* **6**, (1873) 1140). — 3. Aus Chloriden. Die durch Zusammenreiben von Alkalichloriden mit PbO und der zur B. der Hydrate nötigen Wassermenge entstehende breiige M. wird mit 50%igem A. behandelt. Durch Einleiten von CO_2 werden die Karbonate erhalten. SOC. AN. LORRAINE INDUSTRIELLE (*Dingl.* **250**, 379; *J. B.* **1883**, 1687). Darst. aus Alkalichloriden durch Metallkarbonate: H. A. FRASCH (*D. R.-P.* 164725 (1901); *C.-B.* **1905** II, 1651). — 4. Aus Acetaten. Man setzt Calciumacetat mit äqu. Mengen von K_2SO_4 um, filtriert, dampft die Lsg. des $CH_3.COOK$ ein und destilliert, wobei K_2CO_3 und Aceton entstehen. F. W. A. FRERICHS (*Engl. P.* 9793 (1890); *J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 1130; *C.-B.* **1891** I, 381). — 5. Aus Silikaten. Versetzt man eine konz. (etwa 40° Bé.) sd. Lsg. von Alkalimetasilikat mit $CaCO_3$, so erstarrt die Mischung schnell zu einer zerreiblichen M., welche noch kurze Zeit auf 100° erhitzt wird. Dann kann das gebildete Alkalikarbonat zu einer konz. kristallisationsfähigen Lsg. ausgelaugt werden. Alkalipolysilikaten, welche sich zu dieser Umsetzung mit $CaCO_3$ nicht eignen, wird vor dem Zusatze des letzteren der Überschuß an SiO_2 durch CaO entzogen. A. MOLS u. D. CRISPO (*D. R.-P.*

116575 (1899); *C.-B.* **1901** I, 68). Darst. von Alkalikarbonaten durch Umsetzung von Alkalisilicofluorid mit $CaCO_3$: J. A. REICH (*D. R.-P.* 161795 (1903); *C.-B.* **1905** II, 661). — 6. Aus Abfalllaugen. Die nur wenig eingedickte Abfalllauge, besonders die bei der Melasseverarbeitung erhaltene braun gefärbte, wird im Gemische mit schwach geglühtem Al_2O_3 bis zur schwachen Rotglut erhitzt (Entw. von NH_3), der Retorteninhalt ausgelaugt und die in Lsg. gegangenen, ev. durch fraktionierte Kristallisation vorher getrennten Alkalialuminate durch CO_2 zers. H. u. W. PATAKY (*D. R.-P.* 86400 (1894); *Ber.* **29**, *Ref.* 449; *C.-B.* **1896** II, 279). — 7. Aus Melassekohle: C. VINCENT (*Compt. rend.* **84**, 701; *Dingl.* **226**, 433; *Ber.* **10**, 898; *J. B.* **1877**, 1144). — 8. Neben Ätzalkalien, Cl und anderen Produkten: D. CL. KNAB (*Engl. P.* 3082 (1877); *Ber.* **11**, 1468; *J. B.* **1878**, 1124). — 9. Darst. von Alkalikarbonaten neben Chlor: F. M. LYTE (*Engl. P.* 5352 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 1006; *C.-B.* **1892** I, 357). S. a. noch A. STEÄRUS (*Am. P.* 224240 (1879); *Ber.* **13**, (1880) 1042). — 10. Auf elektrolytischem Wege. Vgl. W. SPILKER u. C. LOEWE (*Dingl.* **288**, 186; *C.-B.* **1893** II, 173). — 11. Verschiedenes. Darst. von Alkalibikarbonaten durch Behandlung der wasserfreien Monokarbonate mit CO_2 und eine diesem äquimolekulare Menge von Wasserdampf enthaltenden Gasen: J. BEHRENS (*D. R.-P.* 184728 (1905); *C.-B.* **1907** II, 758). — Ofen zum Trocknen und Calcinieren von Bikarbonat: SOC. AN. DES ANC. SALINES DOMANIALES DE L'EST (*D. R.-P.* 94053 (1896); *C.-B.* **1897** II, 1087).

d) *Löslichkeit.* — Alle sekundären Karbonate, mit Ausnahme von $(NH_4)_2CO_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3, Li_2CO_3, Cs_2CO_3, Rb_2CO_3 und Tl_2CO_3, sind in W. unl.; dagegen bestehen die primären Karbonate, mit Ausnahme der der Alkalien, nur in wss. Lsg. Die l. Salze sowie das freie CO_2 geben sich daher durch den weißen, in HCl l. Nd. zu erkennen, den sie mit wss. Lsgg. von $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ hervorbringen. KRAUT. — 1 l W. löst ungefähr 0.016 oder 0.02 g $CaCO_3$, und die Löslichkeit nimmt nicht erheblich mit der Temp. zu. Ist das Salz als $Ca(HCO_3)_2$ gelöst und enthält das W. mehr als $^2/_{10000}$ oder $^3/_{10000}$, so entweicht an der Luft CO_2, und $CaCO_3$ scheidet sich aus. Beträgt aber die Menge des in W. gelösten $CaCO_3$ $^1/_{10000}$ oder weniger, so hält das Salz so viel CO_2 wie zur B. von $Ca(HCO_3)_2$ nötig ist, so fest zurück, daß das CO_2 bei gewöhnlicher Temp. selbst in der Luftleere nicht oder doch nur sehr langsam entweicht. — 1 l W. löst 0.021 g $BaCO_3$, 0.010 g $SrCO_3$ und 0.006 g der Verb. $4MgO.3CO_2,4H_2O$. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, 290; *J. B.* **1857**, 85). — 1 T. $CaCO_3$ löst sich bei 0° in 1428 T., bei 10° in 1136 T. mit CO_2 gesättigtem W. Bei 10° werden 1 T. $BaCO_3$ durch 588 T., 1 T. $SrCO_3$ durch 833 T., 1 T. $MnCO_3$ durch 2500 T., 1 T. Ag_2CO_3 durch 961 T., 1 T. $ZnCO_3$ durch 1428 T., 1 T. $PbCO_3$ durch 7144 T. und 1 T. $CuCO_3$ (wasserhaltig) durch 3833 T. mit CO_2 gesättigten W. gelöst. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* [3] **4**, 312; *J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 247; *J. B.* **1847/48**, 335). — Gefälltes $BaCO_3$ löst sich unter 4 bis 6 Atm. Druck in 132.3 T. mit CO_2 gesättigtem W. und erhält sich auch unter gewöhnlichem Drucke in dieser Lsg. — $MgCO_3$ erfordert zur Lsg. bei 5° unter einem Drucke von CO_2 nach MERKEL

Atm.	1	2	3	4	5	6
T. H_2O	761	744	134	110.7	110	76

Bei anderen Tempp. bleibt die Löslichkeit der Absorbierbarkeit des CO_2 durch W. proportional. — $FeCO_3$ (Spateisenstein) gibt unter denselben Bedingungen wie $BaCO_3$ eine farblose Lsg., welche in 1381 T. 1 T. $FeCO_3$ enthält. — Die in gleicher Weise bereitete Lsg. von gefälltem basischen Zinkkarbonat enthält in 189 T. 1 T. $ZnCO_3$. — Die grünlich gefärbte unter 4 bis 6 Atm. Druck bereitete CO_2 enthaltende Lsg. von gefälltem basischen Cuprikarbonat enthält in 4690 T. 1 T. $CuCO_3$. — Gefälltes basisches Mangano- und Bleikarbonat (als Bleiweiß) sind bei gleicher Behandlung nur spurenweise, durch Fällung mit Na_2CO_3 dargestelltes Bleikarbonat dagegen erheblich l. 1000 T. dieser Lsg. enthalten 0.5 T. $PbCO_3$. R. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **6**, 167; *J. prakt. Chem.* **102**, 233; *Dingl.* **187**, 50; *J. B.* **1867**, 135). Vgl. a. noch A. COSSA (*Ber.* **2**, 697; *J. prakt. Chem.* **107**, 125; *Chem. N.* **20**, 118; *J. B.* **1869**, 1242 u. 1256); J. H. TUCKER (*Am. Chem. J.* **1881**, 26; *Ber.* **14**, 2420); R. ENGEL (*Compt. rend.* **101**, 949; *J. B.* **1885**, 463). — Berechnung der Löslichkeit der Erdalkalikarbonate in CO_2 enthaltendem Wasser: G. BODLÄNDER (*Z. physik. Chem.* **35**, 23; *C.-B.* **1900** II, 934). — Löslichkeit in Äther: W. SKEY (*Chem. N.* **36**, 48; *J. B.* **1877**, 239).

e) *Physikalische Eigenschaften.* — Bildungswärme: BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 866, 1003 u. 1050; *J. B.* **1871**, 91, 92, 96 u. 97); J. THOMSEN (*Ber.* **12**, 2031; *J. B.* **1879**, 118); J. A. MÜLLER (*Ann. Chim. Phys.* [6] **15**, (1888) 517; *Ber.* **22**, *Ref.* 48; *C.-B.* **1889** I, 66). — Änderung der freien Energie bei der B. einiger Karbonate: J. JOHNSTON (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1357; *C.-B.* **1908** II, 1975). — Spez. Wärme, Atomwärme: H. KOPP

(*Ann. Suppl.* **3**, (1864/65) 1; *J. B.* **1864**, 52). — Lösungswärme: BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, 24; *C.-B.* **1873**, 603; *Ber.* **6**, 972; *J. B.* **1873**, 78). — Lichtbrechungsvermögen: C. A. VALSON (*Compt. rend.* **76**, 224; *Gazz. chim. ital.* **3**, 134: *J. B.* **1873**, 135). — Kristallographisches: SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 129; *J. prakt. Chem.* **51**, 385; *J. B.* **1850**, 254); H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **35**, 460; *J. B.* **1852**, 328). — Isomorphismus mit Nitraten: H. SCHRÖDER (*Pogg. Ergänzungsband* **1874**, 82; *Ber.* **7**, 677; *J. B.* **1874**, 10).

f) *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Geschm. Na_2CO_3 leitet sehr gut und zerfällt in stürmisch an der Anode entweichendes CO_2 und in Na_2O unter geringer Ausscheidung von Kohle. P. BURCKHARD (*Jenaische Z.* **5**, 393; *Z. Chem.* [2] **6**, 213; *J. B.* **1870**, 158). — $BaCl_2$ gibt mit $BaCO_3$ eine klare Schmelze, in der $BaCO_3$ elektrolytisch zu C reduziert werden kann. Man benutzt einen Nickeltiegel von 3.5 cm oberer lichter Weite, in den zunächst $BaCl_2$ mit Zusatz von $BaCO_3$ bei starker Hitze eingeschmolzen, dann eine Kathode aus Fe oder Pt oder ein Stab aus künstlichem Graphit eingesenkt und die Lötstelle eines LE CHATELIER'schen Thermopaares ein wenig eingetaucht wird. 550° bis 600°. Elektrolyse im HEMPEL- oder HERAEUS-Ofen. Spannung 6 bis 10.4 Volt bei 550° bis 580°, Stromstärke 22 bis 45×10^{-3} Amp., dauernde Polarisation 1.96 bis 1.99 Volt. Bei 550° ist der Abfall der Polarisation sehr groß, bei 380° kleiner. Die Abscheidung der Kohle erfolgt in Dendriten, welche von der Kathode zur Anode wachsen. In 0.1072 Ampèrestunden wurden 0.0072 g C (ber. 0.0120 g) erhalten. Die Graphitelektrode nimmt nicht an der Rk. teil. Der entstehende C ist sehr leicht verbrennlich. Mit Platinkathode wurden 91.8% der ber. Menge an C erhalten. (Bei der Elektrolyse von reinem $BaCl_2$ im HEMPEL'schen Ofen wird ebenfalls C infolge der Einw. der Heizgase auf $BaCl_2$ ausgeschieden.) Die Rk.: $BaCl_2 + CO_2 + O = BaCO_3 + Cl_2$ ... —11850 cal. läßt sich durch Erhitzen von $BaCl_2$ bis zum Schmelzen und Überleiten von gleichen T. CO_2 und O verwirklichen. Die Rk. wird mit $CaCl_2$ nach: $CaCl_2 + CO_2 + O = CaCO_3 + Cl_2$ ... +1550 cal. leichter und stärker erhalten. Auch nach: $2NaCl + O + CO_2 = Na_2CO_3 + Cl_2$ .... —22650 cal. gelingt der Nachweis von Cl. Erhalten wurden:

Angewandt	Erhitzt Minuten	Temp. in °	Ausbeute an Karbonat in % der Theorie
6.9350 g $CaCl_2$	55	780	8.22
14.5690 g $BaCl_2$	25	1000	1.6
10.2215 g $BaCl_2$	55	1000	3.06
13.3610 g NaCl	20	1000	0.1
12.2830 g NaCl	40	900	0.184

F. HABER u. ST. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **41**, 415; *C.-B.* **1904** II, 1365). — Bei der Elektrolyse einer konz. wss. Lsg. von K_2CO_3 wird an der Kathode kein Formiat gebildet. H. KOLBE u. R. SCHMIDT (*Ann.* **119**, 251; *Z. Chem.* **1861**, 589; *J. B.* **1861**, 430). Bei der von primären Karbonaten scheidet sich CO_2 nur unvollständig aus. C. LUCKOW (*Z. anal. Chem.* **19**, 1; *J. B.* **1880**, 1140). Bei der Elektrolyse von gesättigten Alkalikarbonat-Lsgg. mit Diaphragma, Platindraht als Anode und größerem Platinblech als Kathode hört bei —10° bis —15° die Entw. von O an der Anode auf, und es bilden sich *Perkarbonate*, die sich von der hypothetischen Säure $H_2C_2O_6$ ableiten. E. J. CONSTAM u. A. v. HANSEN (*Z. Elektrochem.* **3**, 137; *C.-B.* **1896** II, 881); E. J. CONSTAM, A. v. HANSEN u. ALUMINIUM-IND.-A.-G. (*D. R.-P.* 91612 (1896); *C.-B.* **1897** I, 1141). S. a. A. BACH (*J. russ. phys. Ges.* **29**, 373; *C.-B.* **1897** II, 828); G. HOSTELET (*J. Chim. Phys.* **4**, (1906) 507; *C.-B.* **1907** I, 386). — Näheres über die Darst. des Kaliumsalzes, s. ds. Handb. II, **1**, 164, des Rubidiumsalzes, ebenda, 212.

g) *Reaktion.* — Die wasserlöslichen sekundären Karbonate reagieren alkal.; die wasserlöslichen primären gegen Lackmus und Kurkuma neutral, gegen Rosolsäure alkal. — Berechnung der Hydrolyse der Alkalikarbonate: G. BOD-

LÄNDER (*Z. physik. Chem.* **35**, 23; *C.-B.* **1900** II, 934). — Vgl. a. noch W. E. (*D. Chem. Ztg.* **1895**, 419; *C.-B.* **1896** I, 192); A. ROSENSTIEHL (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 86; *C.-B.* **1908** I, 1356).

h) *Chemisches Verhalten.* α) *Der festen Salze.* 1. *Beim Erhitzen.* — Mit Ausnahme der Alkalisalze unter Entw. von CO_2 zersetzt, KRAUT; die Alkalikarbonate durch Erhitzen in der Luftleere. Die Stärke der Dissoziation nimmt bei den Salzen des Li und Na mit steigendem At.-Gew. ab, in denen der Reihe K, Rb, Cs zu. P. LEBEAU (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1256; **137**, (1903) 1255; *C.-B.* **1903** II, 93; **1904** I, 350; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, 213; *C.-B.* **1904** I, 990; *Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, 422; *C.-B.* **1905** II, 1657). Aus Bestt. der Oxydmengen ergab sich als Reihenfolge im abnehmenden Grade des Oxyds: Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Rb_2CO_3, Cs_2CO_3. N. M. VON WITTORF (*Z. anorg. Chem.* **39**, 187; *C.-B.* **1904** I, 1242). S. a. P. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, 422; *C.-B.* **1905** II, 1657; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 5; *C.-B.* **1906** I, 528). — $BaCO_3$, $SrCO_3$ und $CaCO_3$ (letztere beiden schwächer) bilden beim Glühen zunächst Peroxyde, die bei sehr hoher Temp. wieder zerfallen. H. STRUVE (*Z. anal. Chem.* **11**, 22; *J. B.* **1872**, 238). Die Zers. von Gemischen von $CaCO_3$ mit mindestens der äquimol. Menge von Cs_2CO_3, Rb_2CO_3, K_2CO_3 und Na_2CO_3 in der Luftleere ist nahe bei 1000° vollständig. Die Zers. erfolgt weniger leicht als die des $CaCO_3$ allein; die Tension ist zu Beginn der Dissoziation bedeutend geringer als die des $CaCO_3$ bei der gleichen Temp. Nach beendigter Zers. bleibt reines CaO zurück. Bei Gemischen mit Li_2CO_3 enthielt das Rk.-Prod. immer Li_2O. P. LEBEAU (*Compt. rend.* **138**, 1496; *C.-B.* **1904** II, 293; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, 407; *C.-B.* **1905** I, 1550). Beim Erhitzen von Li_2CO_3 mit $BaCO_3$ und $SrCO_3$ auf 1200° enthalten die rückständigen Erdalkalioxyde keine Spur von Li; sie sind mangelhaft kristallinisch und durch W. sehr leicht zersetzbar. P. LEBEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **6**, (1905) 433; *C.-B.* **1906** I, 217). — $MnCO_3$ zers. sich sehr merklich bei 70° und zeigt bis zu 200° die für die Dissoziation bezeichnenden Erscheinungen; der Zers. des Ag_2CO_3 geht die B. von Ag_2O voraus, und die Zers. selbst verläuft weniger glatt als die des $MnCO_3$; $PbCO_3$ (natürlicher Cerusit) ergibt eine Spannung des CO_2, welche bis 150° unterhalb 30 mm liegt, sich bei 250° bis 75 mm erhebt und bis 300° schnell wächst. L. JOULIN (*Compt. rend.* **76**, 1588; *Bull. soc. chim.* [2] **19**, 345; *Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 276; *J. B.* **1873**, 112). — Rösten von Mn enthaltenden Karbonaten und ihre Untersuchung: N. DEVISSE (*Chem. N.* **76**, 212; *C.-B.* **1897** II, 1120).

2. *Gegen Elemente.* — P reduziert beim Erhitzen, SMITHSON TENNANT (*Crell. Ann.* **1793** I, 158), bildet aber nicht immer reine Kohle, sondern oft humusartige Substanz. DRAGENDORFF (*Dissert., Rostock* **1861**; *C.-B.* **1861**, 865; *J. B.* **1861**, 111). — Bor scheidet beim Glühen C ab. GAY-LUSSAC u. THÉNARD. — Erhitzt man Erdalkalikarbonate und Zuckerkohle im Verhältnis 1 Mol. : 1 At. in N, so bilden sich unter Entw. von CO_2 und CO Cyanide. (Näheres s. diese.) O. KÜHLING (*Ber.* **40**, 310; *C.-B.* **1907** I, 610). — Schm. man ein Gemenge von K_2CO_3, Na_2CO_3, $CaCO_3$, SiO_2 und C mit ungefähr 7% S in einem Glasschmelzofen bei ungefähr 1200° zusammen, so kann in den entweichenden Gasen eine bedeutende Menge von CO und SiO_2 nachgewiesen werden, während sich ein glänzend schwarzer Anflug von Kohle abscheidet. CO_2 wird also durch S desoxydiert. PETUCHOFF (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 234; *Ber.* **14**, 1707; *J. B.* **1881**, 199). — Reduktion durch Magnesium: CL. WINKLER (*Ber.* **23**, 44 u. 2642; *C.-B.* **1890** I, 378; II, 643). — Pt wird, besonders bei Ggw. von Mn, durch schm. Alkalikarbonate angegriffen. L. L. DE KONINCK (*Z. anal. Chem.* **18**, 569; *J. B.* **1879**, 1042).

3. *Gegen Wasser und Säuren.* — Aus den Karbonaten des Na, Ba, Ca, Mg, Pb und Ag wird durch Wasserdampf gegen 100° oder in der Luftleere bei gewöhnlicher Temp. CO_2 ausgetrieben. JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.*

[3] **32**, 195; *J. prakt. Chem.* **53**, 291; *Pharm. C.-B.* **1851**, 561; *Ann.* **80**, 240; *J. B.* **1851**, 300). S. a. H. ROSE (*Pogg.* **83**, 417; **84**, 52; *Ber. Berl. Akad.* **1851**, 459, 597; *J. prakt. Chem.* **53**, 488; **54**, 23; *Ann.* **80**, 234, 235; *Pharm. C.-B.* **1851**, 636 u. 778; *J. B.* **1851**, 303 u. 304; *Pogg.* **86**, 99 u. 279; *Ber. Berl. Akad.* **1852**, 209; *Ann.* **84**, 215; *Pharm. C.-B.* **1852**, 408; *J. B.* **1852**, 309). — Durch die meisten Säuren werden die Karbonate unter Entw. von CO_2 zersetzt. KRAUT. Alle Karbonate werden durch vollständig wasserfreie HFl bei —29° bis 18° unter Aufschäumen, die der Alkali- und Erdalkalimetalle mit großer Heftigkeit zersetzt. GORE (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 368; *Proc. Roy. Soc.* **17**, 256; *Chem. N.* **19**, 74; *Phil. Mag.* [4] **37**, 470; *J. prakt. Chem.* **106**, 437; **108**, 220; *Ann.* **151**, 128; *Ber.* **2**, 62; *Z. Chem.* [2] **5**, 221; *J. B.* **1869**, 225). — Die mineralischen Karbonate (Aragonit, Witherit, Azurit, Dolomit, Smithsonit und Malachit) lösen sich mit gleicher Geschwindigkeit in HCl und HNO_3. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der chemischen Natur der einbasischen anorganischen Säuren unabhängig, besitzt für jedes Karbonat eine bestimmte Größe und ist als physikalische, nicht als chemische Funktion zu betrachten. Sie steigt sehr schnell mit der Temp., aber nicht gleichmäßig bei verschiedenartigen Karbonaten und steht im direkten Verhältnisse zu der Konz. der Säure. Bei einer hinreichenden Verd. der Säure ist die Lösungsfähigkeit in praxi gleich Null; die natürlichen Karbonate werden also nur aufgelöst, wenn die Säure als Masse wirkt. Bei 15° ist das Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeit, die des Doppelspates = 1 gesetzt: Witherit 1.284, Cerussit 0.757, Aragonit 0.476, Azurit 0.476, Malachit 0.231, Smithsonit 0.087, Dolomit 0.025. W. SPRING (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, 174 u. 177; *Ber.* **23**, *Ref.* 278; *C.-B.* **1890** I, 633 u. 634). Wrkg. von Säuren auf Erdalkalikarbonate bei Ggw. von Alkohol: C. VALLÉE (*Compt. rend.* **132**, 677; *Bull. soc. chim.* [3] **25**, 393; *C.-B.* **1901** I, 875 u. 1139). — Einw. von H_3PO_4 und von Superphosphat auf Erdalkalikarbonate: M. WEINLANDT (*Landw. Versuchsstat.* **34**, 207; *J. B.* **1887**, 2613). S. a. H. RITTHAUSEN (*Landw. Versuchsstat.* **20**, 401; *J. B.* **1878**, 1142). — Durch B_2O_3 wird bei Rotglut CO_2 vollständig ausgetrieben. A. N. TATE (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, 160; *J. B.* **1859**, 71). S. a. C. L. BLOXAM (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, 177; *J. B.* **1859**, 72). — Alkalikarbonate verwandeln HCN in Tricyanwasserstoff. R. WIPPERMANN (*Ber.* **7**, 767; *J. B.* **1874**, 297). — Alkalikarbonate werden durch Schmelzen mit SiO_2 unter Entw. von CO_2 zersetzt. Beim Schmelzen mit SiO_2 werden 22 T. CO_2 ausgetrieben aus K_2CO_3 durch 30.7 T., aus Li_2CO_3 durch 14.99 T., aus Na_2CO_3 durch 21.3 T. SiO_2. PH. YORKE (*Phil. Trans.* **1857**, 533; *Chem. Gaz.* **1857**, 279; *Pharm. J. Trans.* **17**, 240; *Phil. Mag.* [4] **14**, 476; *J. B.* **1857**, 162). S. a. W. ODLING (*Phil. Mag.* [4] **18**, 368; *J. B.* **1859**, 151); C. L. BLOXAM (*Chem. Soc. Quart. J.* **12**, 177; *J. B.* **1859**, 151). Die Menge des austretenden CO_2 ist von der Art des Alkalikarbonats, dem Mengenverhältnis zwischen SiO_2 und dem Karbonate, der Temp. und der Dauer des Vers. abhängig. TH. SCHEERER (*Ann.* **116**, 129; *J. B.* **1860**, 142; *C.-B.* **1861**, 121). Die Menge des beim Erhitzen von Na_2CO_3 mit SiO_2 entwickelten CO_2 strebt einer gewissen Grenze zu, die nicht überschritten werden kann und mit steigender Temp. stetig wächst. E. MALLARD (*Compt. rend.* **75**, 472; *J. B.* **1872**, 230; *Ann. Chim. Phys.* [4] **28**, 86; *J. B.* **1873**, 243). SiO_2 verdrängt CO_2 bei sinkendem Partialdruck von CO_2 und umgekehrt bei steigendem; wie Steigerung des Partialdruckes wirkt Erniedrigung der Temp. Die mit Steigerung des Partialdruckes vergrößerte Menge des CO_2 wächst mit dem At.-Gew. des Alkalimetalls und ist so erheblich, daß sie nicht durch Dissoziation des Karbonats erklärt werden kann. N. M. VON WITTORF (*Z. anorg. Chem.* **39**, 187; *C.-B.* **1904** I, 1242). — Einw. von Säurechloriden: BR. LACHOWICZ (*Ber.* **18**, 2990; *J. B.* **1885**, 1317).

4. *Sonstiges Verhalten.* — Alkalikarbonate reagieren mit PN_2H bei Kirschrotglut unter B. von M_2HPO_4 und MOCN. Wird der Schmelze Kohle zugesetzt, so entsteht Cyanid, mit Fe Ferrocyanid, mit S Rhodanid. R. VIDAL (*Monit. scient.* [4] **11** II, 571; *C.-B.* **1897** II, 517; *D. R.-P.* **95340** (1897); *C.-B.* **1898** I, 542). — CS_2 gibt mit glühendem K_2CO_3 unter Entw. von CO_2 ein braunschwarzes geschm. Gemenge von Kaliumpolysulfid und Kohle nach: $2K_2CO_3 + 3CS_2 = 3CO_2 + 2K_2S_3 + 2C$. BERZELIUS. Auf Erdalkalikar-

bonate wirkt CS_2 in der Glühhitze kaum ein; bei Ggw. von H, H_2S oder CO_2 entsteht bei dunkler Rotglut das entsprechende Sulfid. SCHÖNE (*Pogg.* **112**, 193; *J. B.* **1861**, 122).

β) *Chemisches Verhalten der gelösten Salze.* 1. *Verschiedenes.* — Alkalikarbonate liefern beim Kochen ihrer wss. Lsgg. mit S Polysulfid und Thiosulfat neben freiem CO_2. Viel leichter vollzieht sich die umgekehrte Rk.: $K_2S_n + H_2CO_3 = K_2CO_3 + H_2S + S_{n-1}$. Infolge dieser umgekehrten Rk. ist in geschlossenen Röhren die Einw. von S auf Alkalikarbonate sehr begrenzt und auf Bikarbonate gleich Null. Die Erdalkalikarbonate werden nur langsam zers.; die Fl. enthält nur Thiosulfat, weil das Polysulfid sofort weiter umgewandelt wird. Metallkarbonate geben dieselben Rkk. wie die Oxyde. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 800; **7**, 511; *C.-B.* **1892** I, 149; II, 454). — Mg löst sich in wss. $KHCO_3$ zuerst unter Entw. von H auf, doch gelingt es nicht, das $KHCO_3$ vollkommen zu zerstören. Die Einw. auf $NaHCO_3$ ist viel energischer. M. BALLO (*Ber.* **15**, 3003; *J. B.* **1882**, 252). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf wss. Lsgg. von $KHCO_3$, $NaHCO_3$ und $Ca(HCO_3)_2$ entstehen Formiate. M. BALLO (*Ber.* **17**, 6; *J. B.* **1884**, 1426). S. a. S. 670. — Leitet man H_2S durch wss. Lsgg. oder Suspensionen von $(NH_4)HCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $KHCO_3$, K_2CO_3, $BaH(CO_3)_2$, $BaCO_3$, $SrCO_3$, $SrH(CO_3)_2$, $CaCO_3$ $CaH(CO_3)_2$, $MgCO_3$ oder $MgH(CO_3)_2$, so entsteht zuerst das entsprechende Sulfhydrat neben dem primären Karbonat, das bei sehr langem Durchleiten vollständig verschwindet; doch bedarf es größerer Mengen von H_2S, um ein Karbonat vollständig zu zers. Bringt man eine wss. Lsg. von 1 Mol. BaO oder CaO mit einem Gemenge von 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. H_2S zusammen, so fällt $BaCO_3$ oder $CaCO_3$ aus, und das W. enthält $Ba(HCO_3)_2$ oder $Ca(HCO_3)_2$ und $Ba(SH)_2$ oder $Ca(SH)_2$ gelöst. Je mehr das eine der beiden Gase vorwaltet, um so mehr entsteht von dessen Salz. Hiernach ist anzunehmen, daß solche Schwefelwässer, welche ein Alkalikarbonat mit überschüssigem CO_2 enthalten, nicht den gesamten H_2S im freien Zustande, sondern einen kleinen Teil in Gestalt des Sulfhydrates enthalten. FUCHS (*Kastn. Arch.* **7**, (1825) 101); O. HENRY (*J. Chim. méd.* **1**, (1825) 257 u. 320); GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **30**, (1825) 291; *N. Tr.* **12**, (1825) II, 260); VAUQUELIN (*J. Pharm.* **11**, (1825) 124); FILHOL (*Compt. rend.* **66**, (1868) 1155). Bei der Einw. von H_2S auf die suspendierten unl. Karbonate von Ba, Sr, Ca, Mg, Li und Zn werden etwa 15% des Karbonats in Sulfid verwandelt, wenn die Menge des W. dem zehnfachen Gew. des Karbonats gleich ist. Mit der Vermehrung des W. wird die Zers. immer vollständiger; sie beträgt bei der 50-fachen Menge W. schon 51% und kann bei 100-facher Menge nach 30stündiger Einw. des H_2S vollkommen zu Ende geführt werden. L. NAUDIN u. F. DE MONTHOLON (*Compt. rend.* **83**, 58; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 71; *Ber.* **9**, 1133; *J. B.* **1876**, 217; *Z. anal. Chem.* **16**, 113; *J. B.* **1877**, 1054). Die sekundären Karbonate von Na, Rb, Cs und Ca gehen in wss. Lsg. durch überschüssiges CO_2 nur in die entsprechenden primären Karbonate über, während Li_2CO_3 und K_2CO_3 außer den primären Karbonaten noch kleinere Mengen von vielleicht Tetrakarbonat bilden. $SrCO_3$ und $BaCO_3$ gehen unter denselben Verhältnissen nur teilweise in saure Karbonate über, auf deren Natur man nach der Menge des gebundenen CO_2 nicht schließen kann. Die Tendenz der Alkalimetalle, saure Karbonate zu bilden, steht streng im umgekehrten Verhältnisse zu ihren At.-Geww. Dasselbe wiederholt sich im allgemeinen bei den Erdalkalimetallen. Das in den Karbonaten gebundene CO_2 entweicht beim Durchleiten eines starken Luftstromes nur sehr allmählich, während das nicht chemisch gebundene CO_2 unter denselben Bedingungen in mehreren Minuten vollkommen aus der Lsg. ausgetrieben wird. Die Erdalkalimetalle bilden wahrscheinlich je zwei wasserlösliche saure Karbonate, von welchen das eine mit einer überschüssigen Menge des betr. Metallhydroxyds bei gewöhnlicher Temp. sofort ein unl. normales Karbonat liefert, während das andere unter denselben Verhältnissen nur beim Aufkochen unl. Karbonat bildet. P. N. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1247; *C.-B.* **1905** I, 332). —

Gleichgewicht zwischen Karbonaten und Bikarbonaten in wss. Lösungen: F. K. Cameron u. Lyman J. Briggs (*J. Phys. Chem.* **5**, (1901) 537; *C.-B.* **1902** I, 163). — Lsgg. von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 von 18° bis 20° Bé. und selbst stärkere Laugen lassen sich durch CaO in der Luftleere vollständig kaustifizieren. H. Herberts (*D. R.-P.* 43492 (1887); *Ber.* **21**, *Ref.* 553; *J. B.* **1888**, 2680). Vgl. a. H. Neuendorf (*D. R.-P.* 81923 (1894); *Ber.* **28**, *Ref.* 802; *C.-B.* **1895** II, 806); A. d'Anselme (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, 936; *C.-B.* **1903** II, 1050). — Über die chemischen Vorgänge bei der Einw. einzelner wasserlöslicher Salze auf die Karbonate der alkal. Erden und auf Magnesiumkarbonat: C. Kippenberger (*Ber. d. Pharm. Ges.* **5**, 245; *C.-B.* **1895** II, 1051). — Einw. von Alkalikarbonaten auf Erdalkalisulfate bei Ggw. von CO_2 in der Kälte: A. Müller (*J. prakt. Chem.* **82**, 53; *Répert. Chim. appl.* **3**, 329; *J. B.* **1861**, 170). — Die Zers. von Tetrathionaten mit Karbonaten verläuft in anderer Weise als mit verd. Ätzlaugen. Es bildet sich neben Thiosulfat unter Entw. von CO_2 Sulfat und nur beim Na_2CO_3, nicht beim K_2CO_3, in sehr geringer Menge Sulfit. Sulfid tritt niemals auf. Bei der Einw. von Erdalkalikarbonaten auf eine Lsg. von $Na_2S_4O_6$ entsteht eine schwach gelblich gefärbte Fl., in der eine schwefelhaltige Schwefligsäureverbindung enthalten sein dürfte, welche im Gegensatze zu gewöhnlichem Thiosulfat gegen KCN und KOH beständig ist und vielleicht ein Isomeres des Thiosulfats vorstellt. A. Gutmann (*Ber.* **41**, 300; *C.-B.* **1908** I, 921). — $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CuCO_3$, $CoCO_3$ und $NiCO_3$ werden durch wss. NH_4Cl unter Entw. von CO_2 und NH_3 zu Chloriden zersetzt. L. Santi (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904** II, 1625). S. a. H. Cantoni u. G. Goguélia (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 282; *C.-B.* **1904** I, 1128). — Zers. der Erdalkalikarbonate durch Alkalichloride in Ggw. von Wasser: H. Cantoni u. G. Goguélia (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 13; *C.-B.* **1905** I, 425). — Verhalten von Karbonaten zu gesättigter Lsg. von K_2CO_3 und $(NH_4)_2CO_3$: C. Arnold (*Ber.* **38**, 1173; *C.-B.* **1905** I, 1129). — Alkalikarbonate greifen schon in sehr verd. Lsg. Glas sehr viel stärker an als W. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von Alkalihydroxyden als der anderer Salze. Bei äquivalenter Konz. wirken Lsgg. von Na_2CO_3 stärker als diejenigen von K_2CO_3. F. Foerster (*Ber.* **25**, 2494; *C.-B.* **1892** II, 776). Wechselwirkung zwischen Karbonaten und Oxalaten: G. Lunge (*Ber.* **10**, 1275; *J. B.* **1877**, 670); W. Smith (*J. Chem. Soc.* [2] **2**, 245; *Ber.* **10**, 1603; *J. B.* **1877**, 670). — Einw. von Alkalikarbonaten auf optisch aktive Substanzen: P. Degener (*Z. Ver. Zuckerind.* **22**, 490; *C.-B.* **1885**, 561; *J. B.* **1885**, 340).

2. *Gegen H_2O_2 und Peroxyde.* — Wenn man Alkalikarbonate in k. 3%ig. H_2O_2 löst und die Fl. nach einigen Minuten mit Ae. fällt, scheiden sich *Perkarbonate* ab, die sich von der hypothetischen Säure H_2CO_4 ableiten. S. Tanatar (*Ber.* **32**, 1544; *C.-B.* **1899** II, 87). — Behandelt man Lsgg. oder Suspensionen von Na_2O_2 in W. mit CO_2 oder Alkalikarbonaten, so entsteht in der Lsg. Na_2CO_4. Wie CO_2 wirken auch die CO_2 enthaltenden Abgase. Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt, vorm. Rössler (*D. R.-P.* 193722 (1905); *C.-B.* **1908** I, 908). — Bei der Einw. von CO_2 auf BaO_2 bei Ggw. von W. bildet sich zunächst $BaCO_4$ nach: $BaO_2 + CO_2 = BaCO_4$, das bei weiterem Einleiten von CO_2 zu $BaCO_3$ zers. wird nach: $BaCO_4 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2 + CO_2$. R. Wolffenstein u. E. Peltner (*Ber.* **41**, 275; *C.-B.* **1908** I, 1145). — Bei Einw. von CO_2 auf $Na_2O_2,8H_2O$ entstehen Na_2CO_4 und $Na_2C_2O_6$, bei Einw. von CO_2 auf NaO.OH die Verbb. Na_2CO_5 und $NaHCO_4$, letztere in zwei verschiedenen Modifikationen, entsprechend zwei verschiedenen Natriumtrioxydhydraten. Die Verbb. sind nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln darstellbar. R. Wolffenstein u. E. Peltner (*Ber.* **41**, 280; *C.-B.* **1908** I, 1146). P. Kasanezky (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 202 u. 388; *C.-B.* **1902** I, 1263; **1902** II, 96). — Über die Darst. des Kaliumsalzes, s. a. ds. Handb., II, **1**, 164, des Natriumsalzes, II, **1**, 450, des Baryumsalzes, II, **2**, 107, des Ammoniumsalzes, s. weiter unten. — Gegen die Annahme, daß diese Perkarbonate Doppelverbb. von Karbonaten mit H_2O_2, welches die Stelle von Kristallwasser vertreten würde, oder von Perkarbonaten $M_2C_2O_6$ mit Peroxyden sind, sprechen die Bildungsweise, das thermochemische Verhalten und der Umstand, daß sich manche analoge Salze mit H_2O, jedoch nicht mit H_2O_2 verbinden und umgekehrt. S. Tanatar. — Die Verbb.

charakterisieren sich als wahre Perkarbonate, nicht etwa als Karbonate mit Kristallwasserstoffsuperoxyd, sowohl durch ihre Bildungsweise als auch durch die Analyse und ihr Verhalten. R. Wolffenstein u. E. Peltner. Vgl. a. P. Melikoff u. L. Pissarjewsky (*Z. anorg. Chem.* 18, 59; *C.-B.* **1898** II, 1194).

3. Aufnahme durch Boden und Pflanzen: A. Barthelemy (*Compt. rend.* **82**, 548; *J. B.* **1876**, 860); M. van Bemmelen (*Landw. Versuchsstat.* **21**, 135; *J. B.* **1878**, 1140); Berthelot u. André (*Compt. rend.* **101**, 24; *J. B.* **1885**, 1789); J. Dumont (*Compt. rend.* **142**, 345; *C.-B.* **1906** I, 954); L. Maquenne (*Compt. rend.* **142**, 347; *C.-B.* **1906** I, 954).

N. Perkarbonate. — Über diese vgl. S. 682 und 686, über Ammoniumperkarbonat im besondern weiter unten.

O. Nachweis und Bestimmung des CO_2, der Karbonate und Perkarbonate. a) *Nachweis.* 1. *Allgemeines.* — Als $BaCO_3$ oder $CaCO_3$. Vgl. a. G. Krebs (*Pogg.* **145**, 495; *J. B.* **1872**, 159); K. Calmberg (*Viertelj. prakt. Pharm.* **22**, 292; *J. B.* **1873**, 929); J. W. Richards u. N. S. Powell (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 117; *C.-B.* **1900** I, 924).

2. *Von sehr geringen Mengen.* — O. Rössler (*Ber.* **20**, 2629; *J. B.* **1887**, 2383).

3. *In Luft und Gasgemischen.* — G. Krebs; C. F. Cross (*Chem. N.* **44**, 141; *Ber.* **14**, 2421; *J. B.* **1881**, 1198); T. O. Sloane (*Chem. N.* **44**, 221; *J. B.* **1881**, 1198); M. Heidenhain (*Arch. Physiol.* **100**, (1903) 217; *C.-B.* **1904** I, 116).

4. *Von Bikarbonaten.* — F. M. Perkin (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 1375; *C.-B.* **1903** I, 95); F. O. Taylor (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 537; *C.-B.* **1903** II, 147).

5. *Von Karbonaten neben Bikarbonaten.* — E. Biltz (*Arch. Pharm.* [2] **140**, 193; *Viertelj. prakt. Pharm.* **19**, 278; *Z. anal. Chem.* **9**, 527; *J. B.* **1870**, 982); K. Thümmel (*Arch. Pharm.* [3] **23**, 953; *J. B.* **1885**, 1924); H. Beckurts (*Repert. anal. Chem.* **1885**, 49; *J. B.* **1885**, 1925); E. Kuhlmann (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 72; *J. B.* **1887**, 2419); Al. Leys (*J. Pharm. Chim.* [6] **6**, (1897) 440; *C.-B.* **1898** I, 142; *Ann. chim. anal. appl.* **3**, 44; *C.-B.* **1898** I, 752); G. Patein (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 448; *C.-B.* **1892** I, 920).

6. *Neben Hydroxyden.* — L. Dobbin (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, 829; *J. B.* **1888**, 2545; *C.-B.* **1889** I, 390; *Z. angew. Chem.* **1890**, 417; *C.-B.* **1890** II, 473); J. Schmidt u. A. Kämpf (*Ber.* **35**, 3117; *C.-B.* **1902** II, 1212).

7. *Neben Borax.* — Al. Leys.

8. *Prüfung des fl. CO_2.* — L. Grünhut (*Chem. Ztg.* **19**, 505 u. 555; *C.-B.* **1895** I, 823 u. 946); H. Lange (*Wchschr. Brau.* **15**, 71; *C.-B.* **1898** I, 691); J. C. A. Simon Thomas (*Z. angew. Chem.* **1900**, 386; *C.-B.* **1900** I, 1173); A. Lange (*Chem. Ind.* **23**, (1900) 530; *C.-B.* **1901** I, 246); R. Woy (*Z. öffentl. Chem.* **10**, 295; *C.-B.* **1904** II, 1072); O. Wentzki (*Z. öffentl. Chem.* **10**, 385; *C.-B.* **1904** II, 1763); Werder (*Chem. Ztg.* **30**, 1021; *C.-B.* **1906** II, 1663); H. Thiele u. E. Deckert (*Z. angew. Chem.* **20**, 737; *C.-B.* **1907** I, 1756).

b) *Bestimmung.* 1. *Allgemeines.* — Vgl. besonders (alphabetisch geordnet): F. G. Benedict u. O. F. Tower (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, 389; *C.-B.* **1899** II, 139); H. Bornträger (*Z. anal. Chem.* **29**, 141; *Ber.* **23**, *Ref.* 412; *C.-B.* **1890** I, 977); P. Claesson (*Ber.* **9**, 174; *J. B.* **1876**, 989); J. Mc Farlane u. A. W. Gregory (*Chem. N.* **94**, 133; *C.-B.* **1906** II, 1354); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **5**, 87; *Z. Chem.* [2] **2**, 605; *J. B.* **1866**, 784); A. Gautier (*Compt. rend.* **126**, 1387; *C.-B.* **1898** II, 63); F. A. Gooch u. J. K. Phelps (*Z. anorg. Chem.* **9**, 356; *Ber.* **28**, *Ref.* 861; *C.-B.* **1895** II, 577); H. Heidenhain (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 1; *C.-B.* **1896** I, 574); P. Jannasch (*Verh. Ver. Heidelb.* **9**, (1907) 74; *C.-B.* **1908** I, 410); U. Kreusler (*Z. Chem.* [2] **2**, 292; *Z. anal. Chem.* **5**, 216; *J. B.* **1866**, 815); A. Lévy u. H. Henriet (*Compt. rend.* **126**, 1651; *C.-B.* **1898** II, 254); G. Lunge (*Z. angew. Chem.* **1897**, 522; *C.-B.* **1897** II, 638); F. Mohr (*Z. anal. Chem.* **3**, 4; *C.-B.* **1864**, 1014; *J. B.* **1864**, 690); Al. Müller (*J. prakt. Chem.* **83**, 384; *J. B.* **1861**, 820); O. Pettersson (*Ber.* **23**, 1402; *C.-B.* **1890** II, 169); R. Schaller (*Z. angew. Chem.* **1899**, 878; *C.-B.* **1899** II, 897); V. Schenke (*Chem. Ztg.* **23**, 612; *C.-B.* **1899** II, 494); F. Schulz (*Landw. Versuchsstat.* **12**, 1; *Z. anal. Chem.* **9**, 290; *J. B.* **1870**, 972); K. Sondén (*Z. anal. Chem.* **22**, 23; *Ber.* **16**, 259; *J. B.* **1883**, 1522); F. Stolba (*J. prakt. Chem.* **92**, 312; *Z. anal. Chem.* **5**, 208; *J. B.* **1866**, 785); G. Troili-Petersson (*Z. Hyg.* **28**, 331; *C.-B.* **1898** II, 942); L. Vignon u. L. Meunier (*Compt. rend.* **130**, 513; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, 286; *C.-B.* **1900** I, 690 u. 1140; P. Wagner (*Z. anal. Chem.* **9**, 445; *J. B.* **1870**, 973); R. Warington (*Chem. N.* **31**, 253; *J. B.* **1875**, 942).

Vergleich verschiedener Schnellmethoden: L. M. Dennis u. C. G. Edgar (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 859; *C.-B.* **1898** I, 141).

2. *In der Luft.* — Vgl. besonders (alphabetisch geordnet): M. Ballo (*Ber.* **17**, 1097; *J. B.* **1884**, 1588); W. F. Barrett (*Phil. Mag.* [4] **28**, 108; *J. B.* **1864**, 678);

H. Bitter (*Z. Hyg.* **9**, 1; **11**, 419; *C.-B.* **1890** II, 792; **1892** I, 456); O. Bleier (*Z. Hyg.* **27**, 111; *C.-B.* **1898** I, 956); B. Blochmann (*Ber.* **17**, 1017; *Z. anal. Chem.* **23**, 233; *J. B.* **1884**, 1588); H. T. Brown u. F. Escombe (*Proc. Roy. Soc.* [B] **76**, 112; *C.-B.* **1905** I, 1484); J. B. Cohen u. G. Appleyard (*Chem. N.* **70**, 111; *Ber.* **27**, *Ref.* 903; *C.-B.* **1894** II, 956); E. Dietrich (*Z. anal. Chem.* **4**, 141; *J. B.* **1865**, 688); A. Dupré u. H. W. Hake (*J. Chem. Soc.* **35**, 159; **39**, 93; *J. B.* **1879**, 1057; **1881**, 1175); C. W. Elliot u. F. H. Storer (*Chem. N.* **3**, 178; *Viertelj. prakt. Pharm.* **10**, 572; *Répert. Chim. appl.* **3**, 205; *J. B.* **1861**, 821); W. Fossek (*Monatsh.* **8**, 271; *Ber.* **20**, *Ref.* 605; *J. B.* **1887**, 2384; *Ber. Wien. Akad.* [II] **95**, 1061; *J. B.* **1888**, 2543); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **5**, 87; *Z. Chem.* [2] **2**, 605; *J. B.* **1866**, 784); A. H. Gill (*J. Am. Chem. Soc.* **6**, 363; *C.-B.* **1892** II, 939); E. Gillert (*Z. Hyg.* **21**, 282; *C.-B.* **1896** I, 822); Gilm (*Ber. Wien. Akad.* **24**, 279; *C.-B.* **1857**, 759 u. 760; *J. B.* **1857**, 131); J. Scott Haldane (*J. Hyg.* **1901**, Nr. 2; *C.-B.* **1904** I, 745); J. S. Haldane u. M. S. Pembrey (*Chem. N.* **59**, 256 u. 269; *Ber.* **22**, *Ref.* 512; *C.-B.* **1889** II, 193; *Phil. Mag.* [5] **29**, 300; *C.-B.* **1890** I, 835); M. Hanriot u. Ch. Richet (*Compt. rend.* **104**, 435; *Ber.* **20**, *Ref.* 177; *J. B.* **1887**, 2484); W. Heine (*Wied. Ann.* **16**, 441; *J. B.* **1882**, 115); Henriet (*Compt. rend.* **123**, 125; *Ber.* **29**, *Ref.* 689; *C.-B.* **1896** II, 512); H. Henriet u. M. Bonyssy (*Compt. rend.* **146**, 1100; *C.-B.* **1908** II, 196); Hlasiwetz (*Ber. Wien. Akad.* **20**, 189; *C.-B.* **1856**, 515; *J. B.* **1856**, 308); F. Jean (*Compt. rend.* **135**, 746; *C.-B.* **1902** II, 1431; *J. Pharm. Chim.* [6] **17**, 418; *C.-B.* **1903** I, 1276); K. Jung (*Chem. Ztg.* **29**, 445; *C.-B.* **1905** I, 1545); Kapusstin (*Ber.* **12**, 2376; *J. B.* **1879**, 1042); Fl. Kratschmer u. E. Wiener (*Monatsh.* **15**, 429; *Ber.* **27**, *Ref.* 761; *C.-B.* **1894** II, 814); A. Lebedinzeff (*Z. anal. Chem.* **30**, 267; *Ber.* **24**, *Ref.* 839; *C.-B.* **1891** II, 221); E. Lecher (*Ber. Wien. Akad.* [II] **86**, 52; *J. B.* **1882**, 115); R. Legendre (*Compt. rend.* **143**, 526; *C.-B.* **1906** II, 1690); Letts u. R. F. Blake (*Chem. N.* **74**, (1896) 287; *C.-B.* **1897** I, 126; *Proc. Dubl. Soc.* [2] **9** II, 105; *C.-B.* **1900** I, 1198; *Chem. N.* **82**, 149; *C.-B.* **1900** II, 890); A. Lévy u. H. Henriet (*Compt. rend.* **126**, 1651; *C.-B.* **1898** II, 254); W. Lewaschew (*Hyg. Rdsch.* **7**, 433; *C.-B.* **1897** II, 67); G. Lunge u. A. Zeckendorff (*Z. angew. Chem.* **1888**, 395; *Ber.* **21**, *Ref.* 800; *C.-B.* **1888**, 1132; *J. B.* **1888**, 2543; *Z. angew. Chem.* **1889**, 12; *Ber.* **22**, *Ref.* 68; *C.-B.* **1889** I, 143); N. T. Lupton (*Chem. N.* **39**, 180; *J. B.* **1879**, 1001); F. Marboutin, A. Pecaul u. M. Bonyssy (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, 3; *C.-B.* **1899** I, 453); W. Marcet (*Chem. N.* **41**, 224; *J. Chem. Soc.* **37**, 493; *J. B.* **1880**, 1172; *Proc. Roy. Soc.* **41**, 181; *J. B.* **1886**, 2012); Mascart (*Compt rend.* **94**, 1389; *J. B.* **1882**, 1281); Mène (*Compt. rend.* **33**, 39 u. 222; *Instit.* **19**, 226 u. 274; *Pharm. C.-B.* **1851**, 779; *J. B.* **1851**, 328; *Répert. Chim. appl.* **4**, 473; *J. B.* **1862**, 562); F. Mohr (*Ann.* **99**, 197; *Dingl.* **141**, 384; *J. prakt. Chem.* **69**, 382; *C.-B.* **1856**, 783; *J. B.* **1856**, 718); E. W. Morley (*Am. Chem. J.* **3**, 275; *Chem. N.* **44**, 291; *J. B.* **1881**, 1175); A. Müntz u. E. Aubin (*Compt. rend.* **92**, (1881) 247; **94**, (1882) 1651; **96**, (1883) 1793; *Ber.* **16**, (1883) 1884; *Ann. Chim. Phys.* [5] **16**, (1883) 238; *J. B.* **1881**, 1176; **1882**, 1281; **1883**, 1555); J. Netopil (*Z. Zucker. Böhm.* **1887**, 11; *Z. Chem. Ind.* **2**, (1888) 288; *C.-B.* **1888**, 24; *J. B.* **1888**, 2543); E. Nienstädt u. M. Ballo (*Dingl.* **258**, 182; *J. B.* **1885**, 2006); Th. C. van Nüys (*Am. Chem. J.* **8**, 190 u. 315; *Ber.* **19**, *Ref.* 713; *J. B.* **1886**, 2012; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 120); Th. C. van Nüys u. B. F. Adams (*Am. Chem. J.* **9**, 64; *Ber.* **20**, *Ref.* 401; *J. B.* **1887**, 2415); Pettenkofer (*Chem. Soc. Quart. J.* **10**, 292; *J. B.* **1857**, 132; *Abhandl. naturw.-techn. Kommission der bayer. Akad.* **2**, 1; *J. B.* **1858**, 106; *Ann. Suppl.* **2**, (1862/63) 23; *J. prakt. Chem.* **85**, 179; *Z. anal. Chem.* **1**, 492; *J. B.* **1862**, 562); O. Pettersson u. A. Högland (*Ber.* **22**, (1889) 3324; *C.-B.* **1890** I, 292); O. Pettersson u. A. Palmquist (*Ber.* **20**, 2129; *J. B.* **1887**, 2491); J. Reiset (*Compt. rend.* **88**, 1007; *Ber.* **12**, 1712; *J. B.* **1879**, 209); H. E. Roscoe (*Chem. Soc. Quart. J.* **10**, 251; *J. B.* **1857**, 131); J. Rosenthal (*Ber. Erl.* **27**, 77; *C.-B.* **1896** I, 1142); G. Roster (*Ann. Chimica* [4] **4**, 3; *J. B.* **1886**, 1926); Fr. Rüdorff (*Pogg.* **125**, 75; *Z. anal. Chem.* **4**, 231; *Z. Chem.* [2] **1**, 474; *C.-B.* **1865**, 862; *J. B.* **1865**, 697); F. Schydlowski (*Z. anal. Chem.* **27**, 712; *J. B.* **1888**, 2615; *Ber.* **22**, *Ref.* 456; *C.-B.* **1889** I, 457); T. O. Sloane (*Chem. N.* **44**, 221; *J. B.* **1881**, 1198); R. A. Smith (*Chem. Soc. Quart. J.* **11**, 196; *J. B.* **1858**, 107); K. Sondén (*Z. anal. Chem.* **26**, 592; *J. B.* **1887**, 2384); W. Spring u. L. Roland (*Rech. sur les proportions d'acide carbon. contenue dans l'air, Brüssel* **1885**; *J. B.* 1885, 408); B. Swaab (*Chem. Weekbl.* **1**, 177 u. 189; *C.-B.* **1904** I, 745); M. Teich (*Arch. Hyg.* **19**, 38; *C.-B.* **1894** I, 105); T. E. Thorpe (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 199; *Ann.* **145**, 104; *J. prakt. Chem.* **101**, 439; *J. B.* **1867**, 183); G. Troili-Petersson (*Z. Hyg.* **26**, (1897) 57; **28**, (1898) 331; *C.-B.* **1897** II, 1057; **1898** II, 942); P. Truchot (*Compt. rend.* **77**, 675; *Dingl.* **210**, 285; *J. B.* **1873**, 241); J. Uffelmann (*Z. angew. Chem.* **1888**, 657; *J. B.* **1888**, 2533); J. Walker (*J. Chem. Soc.* **77**, 1110; *Proc. Chem. Soc.* **16**, 164; *C.-B.* **1900** II, 782 u. 1214); W. Carleton Williams (*Ber.* **30**, 1450; *C.-B.* **1897** II, 250); Cl. Winkler (*Z. anal. Chem.* **21**, 545; *J. B.* **1882**, 1347); A. Wolpert (*Z. Hyg.* **11**, (1891) 413; *C.-B.* **1892** I, 456); A. G. Woodmann (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 150; *C.-B.* **1903** I, 786); L. T. Wright (*J. Chem. Soc.* **48**, 267; *J. B.* **1883**, 1598).

3. *In Leuchtgas und sonstigen Gasgemischen; gasanalytische und gasvolumetrische Bestimmung.* — Vgl. besonders (alphabetisch geordnet): J. BARNES (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 145; *J. B.* **1886**, 1902); A. BAUMANN (*Tabelle der gasvol. Best. der Kohlensäure, München* **1889**; *C.-B.* **1889** I, 647); R. BLOCHMANN (*Ber.* **17**, 1707; *Z. anal. Chem.* **23**, 333; *J. B.* **1884**, 1588); G. BODLÄNDER (*D. R.-P.* 139649; 141148 (1901); *C.-B.* **1903** I, 942 u. 1164; *Z. Elektrochem.* **11**, 185; *C.-B.* **1905** I, 1279); G. BURCKHARDT (*Dingl.* **260**, 217; *J. B.* **1886**, 2012); DOYÈRE *Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 5); L. FABRE (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **10**, 361 u. 396; **11**, 79; *C.-B.* **1908** I, 886 u. 1573); F. FAIRLEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, 283; *J. B.* **1886**, 1903); F. FUCHS (*Monatsh.* **10**, 602; *Chem. Ztg.* **13**, 873; *Ber.* **22**, *Ref.* 774; *C.-B.* **1889** II, 378); W. HEMPEL (*Gasanalytische Methoden*); E. JÄGER u. G. KRÜSS (*Z. anal. Chem.* **27**, 721; *J. B.* **1888**, 2542; *Ber.* **22**, *Ref.* 457; *C.-B.* **1889** I, 459); K. JUNG (*Chem. Ztg.* **29**, 445; *C.-B.* **1905** I, 1545); W. LEYBOLDT (*J. Gasbel.* **33**, 239, 257 u. 294; *C.-B.* **1890** I, 1011 u. 1078; II, 77); G. LUNGE u. A. RITTENER (*Z. angew. Chem.* **19**, 1849; *C.-B.* **1906** II, 1874); TH. MEYER (*Chem. Ztg.* **13**, 562; *C.-B.* **1889** I, 756); J. NETOPIL (*Z. Zuckerind. Böhm.* **1887**, 11; *Z. Chem. Ind.* **2**, (1888) 288; *C.-B.* **1888**, 24; *J. B.* **1888**, 2543); FR. RÜDORFF (*Pogg.* **125**, 75; *Z. anal. Chem.* **4**, 231; *Z. Chem.* [2] **1**, 474; *C.-B.* **1865**, 862; *J. B.* **1865**, 697); A. SALOMON (*Chem. Ztg.* **30**, 638; *C.-B.* **1906** II, 815); A. SCHLATTER u. L. DEUTSCH (*D. R.-P.* 163216 (1903); *C.-B.* **1905** II, 1210); FR. SCHULZE (*Z. landw. Vers.-Wes. Österr.* **8**, 70; *C.-B.* **1905** I, 773); WANKLYN (*J. Soc. Chem. Ind.* **3**, (1884) 12; *J. B.* **1886**, 1903); A. WOHL (*Ber.* **35**, (1902) 3485; **36**, (1903) 1412; *C.-B.* **1902** II, 1522; **1903** I, 1437); CL. WINKLER (*Lehrb. techn. Gasanalyse*); L. T. WRIGHT (*J. Chem. Soc.* **43**, 267; *J. B.* **1883**, 1598).

4. *In ausziehenden Grubenwettern.* — O. BRUNCK (*Die chem. Unters. der Grubenwetter, 2. Aufl., Freiberg i. Sa.* **1908**). Vgl. a. R. JELLER (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 692; *C.-B.* **1897** I, 74; *Österr. Z. Berg.-Hüttenw.* **46**, 351 u. 389; *C.-B.* **1898** II, 305); M. WENDRINER (*Z. angew. Chem.* **17**, 1062; *C.-B.* **1904** II, 844).

5. *In Wässern.* — Vgl. besonders (alphabetisch geordnet): A. BARTHÉLEMY (*Ann. Chim. Phys.* [4] **13**, 80; *J. Pharm.* **7**, 334; *Bull. soc. chim.* [2] **9**, 371; *J. B.* **1868**, 847; *Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 91); G. A. BJÖRKLUND (*Z. Pharm. Rußl.* **1**, 525 u. 547; *J. B.* **1863**, 666); W. BORCHERS (*J. prakt. Chem.* [2] **17**, 353; *Ber.* **11**, 1686; *J. B.* **1878**, 1053; *Z. anal. Chem.* **26**, 720; *J. B.* **1887**, 2416); BOUTRON u. BOUDET (*Compt. rend.* **42**, (1856) 142; *Instit.* **24**, (1856) 41; *J. B.* **1855**, 771); H. BRETET (*J. Pharm. Chim.* [5] **23**, 339; *C.-B.* **1891** I, 998); G. BRUHNS (*Z. anal. Chem.* **45**, 473; *C.-B.* **1906** II, 1019); H. BUIGNET (*J. Pharm.* [3] **30**, 321; *J. B.* **1856**, 721); L. CARIUS (*Ann.* **137**, 108; *C.-B.* **1866**, 111; *J. B.* **1866**, 785); F. CHEVALET (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, 90; *J. B.* **1868**, 846; *Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 91; *Ann. Chim. anal. appl.* **4**, 295; *C.-B.* **1899** II, 847); H. GAULTIER DE CLAUBRY (*Compt. rend.* **48**, 1049; *Répert. Chim. appl.* **1**, 496; *J. B.* **1858**, 658); E. v. COCHENHAUSEN (*Dissert., Leipzig* **1886**; *J. B.* **1886**, 2109); H. N. DRAPER (*Chem. N.* **2**, 229; *J. B.* **1860**, 618); J. W. ELLMS u. JAY C. BENEKER (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, 405; *C.-B.* **1901** II, 557); F. B. FORBES (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 382; *C.-B.* **1904** I, 1501); F. B. FORBES u. G. H. PRATT (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 742; *C.-B.* **1903** II, 682); E. FRANKLAND u. H. ARMSTRONG (*J. Chem. Soc.* [2] **6**, 77 u. 109; *Pharm. J. Trans.* [2] **9**, 337 u. 376; *Z. Chem.* [2] **4**, 345; *J. prakt. Chem.* **104**, 321; *J. B.* **1868**, 839); R. FRESENIUS (*Z. anal. Chem.* **2**, 49 u. 341; **5**, 321; *J. B.* **1863**, 666; **1866**, 786; *C.-B.* **1863**, 1005; **1864**, 527; *Z. Chem.* [2] **3**, (1867) 387); A. MC GILL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 183; *C.-B.* **1904** I, 1029); A. HAMBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, 433; *Ber.* **19**, *Ref.* 389; *J. B.* **1886**, 2012); A. HELD (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 983; *C.-B.* **1900** I, 62); HIMLY (*Ber.* **5**, (1872) 393); A. HOUZEAU (*Compt. rend.* **83**, 388; **95**, 1064; *J. B.* **1876**, 990; **1882**, 1262); K. KNAPP (*Ann.* **158**, 112; *Z. Chem.* [2] **7**, 285; *N. Repert.* **20**, 593; *Dingl.* **200**, 311; *J. B.* **1871**, 873); LIMOUZIN-LAMOTHE (*J. Chim. méd.* [3] **5**, 481; *J. B.* **1849**, 564); CHR. LORY (*Compt. rend.* **67**, 237; *Dingl.* **190**, 230; *Z. Chem.* [2] **4**, 664; *J. B.* **1868**, 847; *Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 94); G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **21**, 833; *C.-B.* **1908** I, 2201); G. MEILLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [6] **3**, 6; *C.-B.* **1896** I, 392); L. MEYER (*Z. anal. Chem.* **2**, 237; *J. B.* **1863**, 667; *J. prakt. Chem.* **91**, 496; *Z. Chem.* **1864**, 378; *C.-B.* **1864**, 521); F. MOHR (*Ann.* **99**, 197; *Dingl.* **141**, 384; *J. prakt. Chem.* **69**, 382; *C.-B.* **1856**, 783; *J. B.* **1856**, 718; *Z. anal. Chem.* **3**, 4; *C.-B.* **1864**, 1014; *J. B.* **1864**, 690); E. NICHOLSON (*J. Chem. Soc.* **15**, 468; *J. B.* **1862**, 555; *C.-B.* **1863**, 502; *Chem. N.* **25**, 137; *J. B.* **1872**, 876); H. NOLL (*Z. angew. Chem.* **21**, 640 u. 1455; *C.-B.* **1908** I, 1739; **1908** II, 439); J. OSER u. W. KALMANN (*Monatsh.* **2**, 50; *Ber.* **14**, 684; *J. B.* **1881**, 844); PETTENKOFER (*J. prakt. Chem.* **82**, 32; *Z. Chem.* **1861**, 116; *C.-B.* **1861**, 113; *J. B.* **1860**, 615; *N. Repert.* **24**, 348; *Dingl.* **217**, 158; *J. B.* **1875**, 920); E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 1049; *J. B.* **1887**, 2415); ROBINET (*J. Pharm.* [4] **9**, 110 u. 201; *J. B.* **1869**, 830); CL. A. SEYLER (*Analyst* **22**, (1897) 312; *C.-B.* **1898** I, 220); P. SIEDLER (*Ap. Ztg.* **7**, 264; *C.-B.* **1892** II, 107); P. SOLTSIEN (*Pharm. Ztg.* **37**, 361; *C.-B.* **1892** II, 185); FR. STOLBA (*Listy Chem.* **6**, 279; **11**, 242; *C.-B.* **1882**, 824; **1887**,

1407; *J. B.* **1882**, 1281; **1887**, 2415); J. Stránský (*Chem. Ztg.* **32**, 100; *C.-B.* **1908** I, 764); H. Trillich (*Z. angew. Chem.* **1889**, 337; *Pharm. Ztg.* **34**, 653; *C.-B.* **1889** II, 379 u. 1072); H. Trommsdorff (*Z. anal. Chem.* **8**, 330; *J. prakt. Chem.* **108**, 373; *N. Jahrb. Pharm.* **33**, 69; *J. B.* **1869**, 826); L. Vignon (*Compt. rend.* **105**, 1122; *J. B.* **1887**, 2415); J. Walther u. P. Schirlitz (*Z. d. Geol. Ges.* **38**, 316; *J. B.* **1886**, 2316); L. W. Winkler (*Z. anal. Chem.* **40**, (1901) 523; **42**, (1903) 735; *C.-B.* **1901** II, 952; **1904** I, 608); G. C. Wittstein (*Z. anal. Chem.* **17**, 247; *J. B.* **1878**, 1044); W. C. Young (*Analyst* **20**, 159; *C.-B.* **1895** II, 463); St. Szcz. Zaleski (*Chem. Ztg.* **20**, 663; *C.-B.* **1896** II, 715).

Vergleichende Untersuchungen: C. Kippenberger (*Forschungsber. Lebensm.* **1**, 227, 263, 332, 374, 432 u. 477; *C.-B.* **1894** II, 176, 451, 495, 627 u. 851; **1895** I, 133).

6. *Im Boden.* — Vgl. besonders (alphabetisch): G. Baumert u. F. Holdefleiss (*Z. angew. Chem.* **1899**, 543; *C.-B.* **1899** II, 143); Corenwinder (*Compt. rend.* **41**, 149; *Instit.* **23**, 269; *Dingl.* **140**, 306; *J. B.* **1855**, 877; *Ann. Chim. Phys.* [3] **48**, 179; *C.-B.* **1856**, 876; *J. B.* **1856**, 807); A. D. Hall u. E. J. Russell (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 241; *J. Chem. Soc.* **81**, 81; *C.-B.* **1902** I, 223 u. 443); Heintz (*Pogg.* **72**, 113; *Ber. Berl. Akad.* **1847**, 225; *J. B.* **1847/48**, 978); A. Mayer (*Landw. Versuchsstat.* **51**, 339; *C.-B.* **1899** II, 143); A. Müller (*Z. anal. Chem.* **1**, 147; *J. B.* **1862**, 560); J. A. Müller (*Bull. soc chim.* [3] **2**, 483; *C.-B.* **1889** II, 947; *Ber.* **23**, (1890) *Ref.* 33; *Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, (1891) 141; *C.-B.* **1891** I, 280); H. Noll (*Z. angew. Chem.* **1899**, 859; *C.-B.* **1899** II, 683); H. Rose (*Ber. Berl. Akad.* **1850**, 165; *Pogg.* **80**, 94; *J. prakt. Chem.* **50**, 434; *Instit.* **18**, 316; *Pharm. C.-B.* **1850**, 534; *J. B.* **1850**, 606); V. Schenke (*Chem. Ztg.* **23**, 612; *C.-B.* **1899** II, 494); H. Schütte (*Z. angew. Chem.* **1899**, 854; *C.-B.* **1899** II, 682); J. D. Smith (*Chem. Gaz.* **1855**, 201; *J. B.* **1855**, 786); A. Stutzer u. R. Hartleb (*Z. angew. Chem.* **1899**, 448; *C.-B.* **1899** I, 1295); H. Vohl (*Ann.* **46**, (1843) 247 u. 377; *J. B.* **1847/48**, 944); Wackenroder (*Arch. Pharm.* [2] **53**, (1847) 1; *J. B.* **1847/48**, 979); R. Warington u. W. A. Peake (*J. Chem. Soc.* **37**, 617; *J. B.* **1880**, 1215); E. Wollny (*Landw. Versuchsstat.* **25**, 373; *J. B.* **1880**, 1317); R. Woy (*Z. öffentl. Chem.* **5**, 400; *C.-B.* **1899** II, 847).

7. *Im Harn.* — E. Spaeth (*Die chem. u. mkr. Unters. des Harnes*). Vgl. a. noch R. F. Marchand (*J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 253; *J. B.* **1847/48**, 944).

8. *In Schaumweinen.* — C. Schmitt (*Repert. anal. Chem.* **3**, 84; *J. B.* **1883**, 1629).

9. *Im Bier.* — Vgl. besonders: J. J. Pohl (*Denkschr. Wien. Akad.* **2**; *J. B.* **1850**, 588); E. Schrader (*Z. anal. Chem.* **19**, 167; *C.-B.* **1880**, 366; *Ber.* **13**, 1041; *J. B.* **1880**, 1226); Th. Langer u. W. Schultze (*Z. anal. Chem.* **19**, 231; *J. B.* **1880**, 1226); C. A. Crampton u. T. C. Trescot (*Am. Chem. J.* **9**, 290; *J. B.* **1887**, 2485); J. Krieger (*D. Am. Bierbr.* **27**, 250; *Viertelj. Chem. Nahrungsm.* **9**, 569; *C.-B.* **1895** I, 1082); G. Bode (*Wchschr. Brau.* **21**, 510; *C.-B.* **1904** II, 1769); O. Reinke u. A. Wiebold (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1261; *C.-B.* **1907** I, 371).

10. *Im Elektrolytchlor.* — C. Offerhaus (*Z. angew. Chem.* **16**, 1033; *C.-B.* **1903** II, 1391); M. Schlötter (*Z. angew. Chem.* **17**, 301; *C.-B.* **1904** I, 1172); P. Ferchland (*Elektrochem. Z.* **13**, 114; *C.-B.* **1906** II, 1157); G. Lunge u. A. Rittener (*Z. angew. Chem.* **19**, 1849; *C.-B.* **1906** II, 1875); P. Philosophoff (*Chem. Ztg.* **31**, 959 u. 1256; *C.-B.* **1907** II, 1549; **1908** I, 411).

11. *Neben H_2S.* — H. Wählert (*Z. anal. Chem.* **7**, 58; *J. B.* **1868**, 850); G. Lunge u. A. Rittener (*Z. angew. Chem.* **19**, 1849; *C.-B.* **1906** II, 1874).

12. *Neben SO_2.* — Persoz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 254; *J. prakt. Chem.* **41**, 287; *Ann.* **64**, 408; *Pharm. C.-B.* **1847**, 560; *J. B.* **1847/48**, 952).

13. *Neben Cyan.* — G. Jacquemin (*Compt. rend.* **100**, 1006; *Bull. soc. chim.* [2] **43**, 557; *Repert. anal. Chem.* **1885**, 247; *J. B.* **1885**, 1950).

14. *Kleiner Volumina in Salz-Lsgg.* — T. G. Brodie u. W. C. Cullis (*J. Physiol.* **36**, 405; *C.-B.* **1908** I, 1421).

15. *Im Chlorkalk und in Bleichflüssigkeiten.* — P. Philosophoff.

c) *Spezielle Bestimmungsmethoden für Karbonate.* — 1. *Durch Glühen,* falls sie beim Erhitzen zersetzbar sind und keine flüchtigen Bestandteile enthalten: F. Stolba (*J. prakt. Chem.* **97**, 312; *Z. anal. Chem.* **5**, 208; *J. B.* **1866**, 785).

2. *Durch Zers. mit Säuren und Bestimmung des CO_2.* — Vgl. besonders: H. Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **64**, 257; *J. B.* **1850**, 587); H. Kolbe (*Ann.* **119**, 129; *Dingl.* **161**, 373; *Z. Chem.* **1861**, 434; *J. B.* **1861**, 819; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 81); Fresenius (*Z. anal. Chem.*

1, 368; *J. B.* **1862**, 559); F. Stolba (*Dingl.* **164**, 128; *Z. Chem.* **1862**, 316; *C.-B.* **1862**, 558; *J. B.* **1862**, 559); Mohr (*Verh. Ver. Rheinl.* **20**, *Korrespondenzblatt* Nr. 2, 61; *J. B.* **1863**, 862); W. J. Land (*Am. Chemist* **7**, 125; *J. B.* **1876**, 989); G. W. Wigner (*Analyst* **1879**, 228; *J. B.* **1879**, 1042); R. E. Divine (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, 473; *C.-B.* **1900** II, 742). — Weitere Literatur s. unter b,3).

3. *Durch Zers. mit $CH_3.CO_2H$ und Wägung des vollständig eingetrockneten Nitrats.* — H. Ludwig.

4. *Durch Schmelzen mit α) $NaPO_3$.* — O. Lutz u. A. Tschischikoff (*J. russ. phys. Ges.* **36**, (1904) 1274; *C.-B.* **1905** I, 564). — β) *Weinstein.* — W. Holtschmidt (*Chem. Ztg.* **30**, 621; *C.-B.* **1906** II, 460). — γ) *SiO_2.* — H. Rose (*Pogg.* **116**, 636; *J. B.* **1862**, 560). — δ) *$K_2Cr_2O_7$.* — Persoz (*Compt. rend.* **53**, 239; *Instit.* **29**, 266; *J. Pharm.* [3] **40**, 287; *Dingl.* **161**, 440; *J. B.* **1861**, 819; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 83); H. Rose; J. Hessert (*Ann.* **176**, 136; *N. Repert.* **24**, 531; *J. B.* **1875**, 941); J. Volhard (*Ann.* **176**, 142; *J. B.* **1875**, 942); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **14**, 174; *J. B.* **1875**, 942).

5. *Maßanalytische.* — Vgl. besonders (alphabetisch): Allen (*Pharm. J. Trans.* [3] Nr. **985**, 902; *C.-B.* **1889** II, 53); A. Bauer (*C.-B.* **1859**, 335; *J. B.* **1859**, 658); Th. M. Chatard (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **37**, 468; *C.-B.* **1889** II, 193); H. Göbel (*Chem. Ztg.* **13**, 696; *Ber.* **22**, *Ref.* 512; *C.-B.* **1889** II, 194); J. Gottlieb (*Ber. Wien. Akad.* **60**, 363; *J. prakt. Chem.* **107**, 488; *C.-B.* **1869**, 749; *J. B.* **1869**, 875); Gräger (*Arch. Pharm.* [2] **103**, 9 u. 270; **104**, 18; *J. B.* **1860**, 633); M. Gröger (*Z. angew. Chem.* **1890**, 353; *Ber.* **23**, *Ref.* 597; *C.-B.* **1890** II, 217); A. Houzeau (*Compt. rend.* **76**, 773; *Dingl.* **208**, 149; *Ber.* **6**, 568; *J. B.* **1873**, 928; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, 414; *J. B.* **1875**, 943); R. Kersting (*Ann.* **94**, 112; *J. B.* **1855**, 776); G. Lunge u. A. Zeckendorf (*Z. angew. Chem.* **1889**, 12; *C.-B.* **1889** I, 143); Th. Macara (*Analyst* **29**, 152; *C.-B.* **1904** II, 155); F. Mohr (*Ann.* **99**, 197; *Dingl.* **141**, 384; *J. prakt. Chem.* **69**, 382; *C.-B.* **1856**, 783; *J. B.* **1856**, 718); E. Nicholson (*Chem. N.* **29**, 245; *J. B.* **1874**, 978); J. Oser u. W. Kalmann (*Ber. Wien. Akad.* **83**, 161; *Monatsh.* **2**, 50; *J. B.* **1881**, 1159); G. Patein (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 448; *C.-B.* **1892** I, 920); M. Pettenkofer (*J. prakt. Chem.* **82**, 32; *Z. Chem.* **1861**, 116; *C.-B.* **1861**, 113; *J. B.* **1860**, 615); J. K. Phelps (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **2**, 70; *Z. anorg. Chem.* **12**, 431; *Ber.* **29**, *Ref.* 1007; *C.-B.* **1896** II, 563 u. 758); C. Scheibler (*Dingl.* **183**, 306; *Z. anal. Chem.* **6**, 216; *Z. Chem.* [2] **3**, 59; *J. B.* **1867**, 834); E. Schultze u. M. Märker (*Z. anal. Chem.* **9**, 334; *C.-B.* **1870**, 447; *J. B.* **1870**, 972); F. Schulz (*Landw. Versuchsstat.* **12**, 1; *Z. anal. Chem.* **9**, 290; *J. B.* **1870**, 972); J. Seyffarth (*Z. Ver. Zuckerind.* **1890**, 418 u. 975; *C.-B.* **1891** I, 166); L. Siebold (*Pharm. J. Trans.* [3] **9**, 191; *J. B.* **1878**, 1072); W. H. Symons u. F. R. Stephens (*J. Chem. Soc.* **69**, 869; *Chem. N.* **73**, 252; *Ber.* **29**, *Ref.* 689; *C.-B.* **1896** II, 206); H. Theodor (*Chem. Ztg.* **30**, 17; *C.-B.* **1906** I, 402); O. Vibrans (*Arch. Pharm.* [3] **5**, 419; *J. B.* **1874**, 977); L. Vignon (*Compt. rend.* **105**, (1887) 1122; *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 196); P. Wagner (*Z. anal. Chem.* **9**, 445; *J. B.* **1870**, 973); J. Wolff (*Compt. rend.* **130**, 1128; *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **3**, 600; *C.-B.* **1900** I, 1242; II, 820).

Kritische Untersuchungen: F. W. Küster (*Z. anorg. Chem.* **13**, 127; *C.-B.* **1896** II, 1130).

6. *Bestimmung kleiner Mengen.* — A. D. Hall u. E. J. Russell (*Proc. Chem. Soc.* **17**, (1901) 241; *J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 81; *C.-B.* **1902** I, 223 u. 443).

7. *Elektrolytische Bestimmung.* — J. H. Hildebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 447; *C.-B.* **1907** II, 8).

8. *Neben Bikarbonaten.* — Vgl. besonders: K. Thümmel (*Arch. Pharm.* [3] **23**, 953; *J. B.* **1885**, 1925); Vizern (*J. Pharm. Chim.* [5] **26**, 385; *C.-B.* **1892** II, 993); F. K. Cameron (*Am. Chem. J.* **23**, 471; *C.-B.* **1900** II, 212); B. North u. W. C. Lee (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 322; *C.-B.* **1902** I, 950); F. W. Richardson u. J. C. Gregory (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 405; *C.-B.* **1903** I, 1441); R. C. Cowley u. J. P. Catford (*Pharm. J.* [4] **21**, (1905) 864; *C.-B.* **1906** I, 398).

9. *Neben Hydroxyden.* — Vgl. besonders (alphabetisch): P. L. Aslanoglou (*Chem. N.* **70**, 166; *C.-B.* **1894** II, 815); L. Dobbin (*J. Soc. Chem. Ind.* **7**, (1888) 829; *C.-B.* **1889** I, 390; *Z. angew. Chem.* **1890**, 417; *C.-B.* **1890** II, 473); R. Engel u. J. Ville (*Compt. rend.* **100**, 1073; *Bull. soc. chim.* [2] **44**, 17; *Ber.* **18**, *Ref.* 512; *J. B.* **1885**, 1891 u. 1922); P. Hart (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, 347; *Dingl.* **266**, 282; *J. B.* **1887**, 2419); C. Heyer (*Dingl.* **263**, 64; *J. B.* **1887**, 2554); Isbert u. Venator (*Z. angew. Chem.* **1888**, 109; *J. B.* **1888**, 2545); G. Lunge (*Z. angew. Chem.* **1897**, 41; *C.-B.* **1897** I, 304); B. North u. W. C. Lee (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, 322; *C.-B.* **1902** I, 950); H. J. Phillips (*Chem. N.* **54**, 28; *J. B.* **1886**, 1927); C. A. Seyler (*Chem. N.* **70**, 187; *C.-B.* **1894** II, 958); S. P. L. Sörensen u. A. C. Andersen (*Z. anal. Chem.* **45**, 217; **47**, 279; *C.-B.* **1906** I, 1629; **1908** I, 2112); R. T. Thomson (*Chem. N.* **47**, 123, 135 u. 184; *J. B.* **1883**, 1515 u. 1516); W. Upward (*Chem. N.* **54**, 67; *J. B.* **1886**, 1927);

R. B. Warder (*Am. Chem. J.* **3**, 55; *Chem. N.* **43**, 228; *J. B.* **1881**, 1157); R. Williams (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, 347; *Dingl.* **266**, 282; *J. B.* **1887**, 2419).

Titrimetrische Trennung von Hydroxyden, Karbonaten und Bikarbonaten der Alkalien, alkalischen Erden und des Mg: C. Kippenberger (*Z. angew. Chem.* **1894**, 495; *C.-B.* **1894** II, 599; *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 21).

10. *Neben Sulfiden.* — A. Wolkowicz (*Z. angew. Chem.* **1894**, 165; *Ber.* **27**, *Ref.* 343; *C.-B.* **1894** I, 842).

11. *Neben Sulfiden und Thiosulfaten.* — E. Pollacci (*Ber.* **10**, 1747; *J. B.* **1877**, 1053).

12. *Neben Alkalisulfiden, -sulfiten und -thiosulfaten.* — M. Hönig u. E. Zatzek (*Monatsh.* **4**, 733; *Ber.* **16**, 2690; *J. B.* **1883**, 1156).

13. *Neben Sulfiden, Sulfiten und organischen Substanzen.* — U. Stanek u. J. Milbauer (*Z. Ver. Zuckerind.* **1903**, 958; *C.-B.* **1903** II, 1146).

14. *Neben Alkalisulfaten, -silikaten und -hydroxyden.* — G. Lunge u. W. Lohöfer (*Z. angew. Chem.* **14**, 1125; *C.-B.* **1901** II, 1277).

15. *Neben Cyaniden.* — J. E. Clennel (*Chem. N.* **71**, 93; *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 864; *C.-B.* **1895** I, 676).

d) *Bestimmung der Perkarbonate.* — Vgl. besonders: E. J. Constam u. A. v. Hansen (*Z. Elektrochem.* **3**, 137; *C.-B.* **1896** II, 881); A. v. Hansen (*Z. Elektrochem.* **3**, 445; *C.-B.* **1897** I, 1041); P. Lami (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 269; *C.-B.* **1904** II, 13); W. D. Brown (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1222; *C.-B.* **1905** II, 1657); E. Rupp u. J. Mielck (*Arch. Pharm.* **245**, 5; *C.-B.* **1907** I, 1353).

e) *Apparate zur Bestimmung von CO_2 und Karbonaten.* — Vgl. besonders (alphabetisch): S. F. Acree (*Am. Chem. J.* **35**, 309; *C.-B.* **1906** I, 1904); Adeney (*Chem. N.* **62**, 196 u. 205; *C.-B.* **1890** II, 985); F. Anderlini (*Gazz. chim. ital.* **24**, 150; *C.-B.* **1894** I, 849); Arzberger (*Pharm. Post* **37**, 581; *C.-B.* **1904** II, 1358); W. H. Barker (*Chem. N.* **78**, (1898) 293; *C.-B.* **1899** I, 370); A. Bauer (*C.-B.* **1859**, 335; *J. B.* **1859**, 658); R. Baur (*J. prakt. Chem.* [2] **29**, 489; *Ber.* **17**, *Ref.* 539; *Z. anal. Chem.* **23**, 371; *J. B.* **1884**, 1691; *J. prakt. Chem.* [2] **35**, 86; *Ber.* **20**, *Ref.* 120; *J. B.* **1887**, 2491); F. G. Benedict (*Am. Chem. J.* **23**, 323; *C.-B.* **1900** I, 1240); A. Bernard (*Compt. rend.* **104**, 1525; *J. B.* **1887**, 2468); O. Bleier (*Z. Hyg.* **27**, 111; *C.-B.* **1898** I, 956); G. Bodländer (*Z. angew. Chem.* **1895**, 45; *Ber.* **28**, *Ref.* 244; *C.-B.* **1895** I, 577); C. D. Braun (*Dingl.* **155**, 301; *J. B.* **1860**, 615); Brunner (*Berz. J. B.* **27**, 208); Bünte (*Chem. N.* **47**, 227; *J. B.* **1883**, 1659); G. Burkhard (*Dingl.* **260**, 217; *J. B.* **1886**, 2012); Ch. A. Cameron (*Chem. N.* **21**, 104; *J. B.* **1870**, 1066); O. Carrasco (*Chem. Ztg.* **31**, 342; *C.-B.* **1907** I, 1454); Ch. A. Catlin (*J. Am. Chem. Soc.* **15**, (1893) 614; *C.-B.* **1894** I, 302); A. C. Christomanos (*Ber.* **27**, 2748; *C.-B.* **1894** II, 956); A. Classen (*Z. anal. Chem.* **15**, 288; *J. B.* **1876**, 1050); S. H. Collins (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 518; *C.-B.* **1906** II, 625); C. H. Cribb (*Analyst* **21**, 62; *C.-B.* **1896** I, 867); C. F. Cross u. E. J. Bevan (*Chem. N.* **52**, 207; *J. B.* **1885**, 1982); A. Delisle (*Ber.* **24**, 271; *C.-B.* **1891** I, 467); L. M. Dennis u. C. G. Edgar (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, (1897) 859; *C.-B.* **1898** I, 141); M. Dennstedt (*Chem. Ztg.* **32**, 77; *C.-B.* **1908** I, 698); A. Dettloff (*Pharm. C.-H.* **48**, 408; *C.-B.* **1907** II, 93); H. Sainte-Claire Deville (*Compt. rend.* **32**, 875; *Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 75; *J. prakt. Chem.* **54**, 219; *Ann.* **80**, 245; *Instit.* **19**, 194; *J. B.* **1851**, 309 u. 613; *Pharm. C.-B.* **1852**, 217); W. Dittmar (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 1555; *C.-B.* **1889** I, 122); E. Dowzard (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 456; *C.-B.* **1903** II, 142); L. Fabre (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **10**, 361 u. 396; **11**, 79; *C.-B.* **1908** I, 886 u. 1573); J. McFarlane u. A. W. Gregory (*Chem. N.* **94**, 133; *C.-B.* **1906** II, 1354); J. Fiumi (*Chem. Ztg.* **16**, 671; *C.-B.* **1892** II, 22); S. Fokin (*J. russ. phys. Ges.* **35**, 76; *C.-B.* **1903** I, 852); F. B. Forbes (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 382; *C.-B.* **1904** I, 1501); R. H. Forbes (*J. Am. Chem. Soc.* **16**, 204; *C.-B.* **1894** I, 927); W. Fossek (*Monatsh.* **8**, 271; *Ber.* **20**, *Ref.* 605; *J. B.* **1887**, 2384); F. Gantter (*Z. anal. Chem.* **32**, 553; *Ber.* **26**, *Ref.* 947; *C.-B.* **1893** II, 899); A. Gawalowski (*Z. anal. Chem.* **13**, 409; **18**, 560; *J. B.* **1874**, 1058; **1879**, 1041); C. Gerhardt (*Chem. Ztg.* **27**, 35; *C.-B.* **1903** I, 487); E. Gillert (*Z. Hyg.* **21**, 282; *C.-B.* **1896** I, 822); T. S. Gladding (*Chem. N.* **44**, 4; *Ber.* **14**, 2295; *J. B.* **1881**, 1176); Greiner u. Friedrichs (*Z. anal. Chem.* **30**, 18 u. 209; **31**, 187; *Ber.* **24**, *Ref.* 475; **25**, *Ref.* 601; *C.-B.* **1891** I, 281 u. 808; **1892** II, 131); J. S. Haldane (*J. Hyg.* **1901**, Nr. 2; *C.-B.* **1904** I, 745); A. Hamberg (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, 433; *Ber.* **19**, *Ref.* 389; *J. B.* **1886**, 2012); A. Harpf u. H. Fleissner (*Z. Apparatenk.* **3**, 293; *C.-B.* **1908** II, 561); P. Hart (*Chem. Gaz.* **1859**, 174; *Dingl.* **153**, 148; *J. B.* **1859**, 658); A. Held (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 983; *C.-B.* **1900** I, 62); W. Holtschmidt (*Chem. Ztg.* **30**, 621; *C.-B.* **1906** II, 460); Jacquelain (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 195; *J. prakt. Chem.* **53**, 291; *Ann.* **80**, 240; *Pharm. C.-B.* **1851**, 561; *J. B.* **1851**, 613); E. Jäger u. G. Krüss (*Z. anal. Chem.* **27**,

721; *J. B.* **1888**, 2543; *C.-B.* **1889** I, 459); R. Jeller (*Z. angew. Chem.* **9**, (1896) 692; *C.-B.* **1897** I, 74; *Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **46**, 351 u. 389; *C.-B.* **1898** II, 305); W. Johnson (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **48**, 111; *Z. anal. Chem.* **9**, 90; *J. B.* **1869**, 988); C. Jones (*Chem. N.* **35**, 81; *J. B.* **1877**, 1097); K. Jung (*Chem. Ztg.* **29**, 445; *C-B.* **1905** I, 1545); Ch. A. Keane u. H. Burrons (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 608; *C.-B.* **1908** II, 635); E. Kettler (*Z. angew. Chem.* **17**, 1097; *C.-B.* **1904** II, 725); Ch. A. Kohn (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 248; *C.-B.* **1896** II, 199); H. Kolbe (*Ann.* **119**, 129; *Dingl.* **161**, 373; *J. B.* **1861**, 819); B. de Koninck (*Ber.* **3**, 286; *Z. anal. Chem.* **9**, 475 u. 481; *J. B.* **1870**, 1063); Kratschmer (*Z. anal. Chem.* **24**, 409; *J. B.* **1885**, 2006); Fr. Kroupa u. O. Kohlrausch (*Dingl.* **218**, 446; *J. B.* **1875**, 1002); G. F. Kuntze (*Pharm. C.-H.* **38**, 509; *C.-B.* **1897** II, 637); A. C. Kuyt (*Chem. Ztg.* **27**, 1086; *C.-B.* **1903** II, 1389); A. Landsiedl (*Österr. Chem. Ztg.* **5**, 30; *C.-B.* **1902** I, 449); R. Legendre (*Compt. rend.* **143**, 526; *C.-B.* **1906** II, 1690); J. Löwe (*J. B. physik. Ver.* **1855/56**, 58; *J. B.* **1857**, 575; *Z. anal. Chem.* **7**, 224; **11**, 403; *J. B.* **1868**, 903; **1872**, 947); Luca (*Compt. rend.* **37**, 730; *J. Pharm.* [3] **24**, 398; **25**, 32; *J. Chim. méd.* [3] **9**, 666; *Chem. Gaz.* **1853**, 474; *J. B.* **1853**, 641); G. Lunge (*Z. angew. Chem.* **1893**, 395; *Ber.* **26**, *Ref.* 828; *C.-B.* **1893** II, 345); G. Lunge u. L. Marchlewski (*Z. angew. Chem.* **1891**, 229; *Ber.* **24**, *Ref.* 798; *C.-B.* **1891** I, 998); G. Lunge u. A. Zeckendorff (*Z. angew. Chem.* **1888**, 395; *Ber.* **21**, *Ref.* 800; *C.-B.* **1888**, 1132; *J. B.* **1888**, 2543; *Z. angew. Chem.* **1889**, 12; *Ber.* **22**, *Ref.* 68; *C.-B.* **1889** I, 143); P. Malherbe (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 261 u. 318; *C.-B.* **1907** II, 631 u. 1653); W. Marcet (*Proc. Roy. Soc.* **41**, 181; *J. B.* **1886**, 2012; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 343); A. Marshall (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 1106; *C.-B.* **1899** I, 453); E. Martini (*D. R.-P.* 44631 (1888); *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 862); A. Mayer (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **19**, 422; *J. prakt. Chem.* **67**, 63; *J. B.* **1855**, 776); W. von Miller (*Z. anal. Chem.* **17**, 76; *J. B.* **1878**, 1097); P. de Mondésin (*Compt. rend.* **104**, 1144; *J. B.* **1887**, 2468); M. Müller (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **11**, 418; *C.-B.* **1895** I, 897); G. Müller (*Z. Ver. Zuckerind.* **1895**, 493; *C.-B.* **1895** II, 74); G. Müller (*Chem. Ztg.* **30**, 459; *C.-B.* **1906** II, 194); R. Muenke (*Repert. anal. Chem.* **1884**, 36; *C.-B.* **1884**, 34; *Ber.* **17**, *Ref.* 63; *J. B.* **1884**, 1691); Mulder (*Scheik. Onderzoek.* **5**, VII, 417; *J. B.* **1850**, 587; *Z. anal. Chem.* **1**, (1862) 2; *J. B.* **1861**, 820); Nagel, Trotha u. Mehrle (*Chem. Ztg.* **4**, 341; *J. B.* **1880**, 1245); E. Nicholson (*Chem. N.* **29**, 245; *J. B.* **1874**, 978); E. Nienstädt u. M. Ballo (*Dingl.* **258**, 182; *J. B.* **1885**, 2006); Th. C. van Nüys (*Am. Chem. J.* **8**, 190 u. 315; *Ber.* **19**, *Ref.* 713; *J. B.* **1886**, 2012); O. Ostersetzer (*Z. anal. Chem.* **27**, 27; *Ber.* **21**, *Ref.* 456; *J. B.* **1888**, 2615); N. Passerini (*Staz. sperim. agrar. ital.* **39**, 28; *C.-B.* **1906** II, 1019); O. Pettersson (*Z. anal. Chem.* **25**, 479; *J. B.* **1886**, 1901); O. Pettersson u. A. Palmquist (*Ber.* **20**, 2129; *J. B.* **1887**, 2491); G. Pfeiffer (*Chem. Ind.* **16**, (1893) 462; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 91); J. A. Philipps (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, 165; *J. B.* **1851**, 613); H. J. Phillips (*Chem. N.* **64**, 53; *C.-B.* **1891** II, 588); S. P. Pruen u. G. Jones (*J. Chem. Soc.* **32**, 38; *Ber.* **10**, 908; *J. B.* **1877**, 1097); P. N. Raikow (*Chem. Ztg.* **18**, (1894) 1996; *C.-B.* **1895** I, 195); H. Rebenstorff (*Chem. Ztg.* **30**, 486 u. 1114; *C.-B.* **1906** II, 482; **1907** I, 507); Regnault u. Reiset (*Ann. Chim. Phys.* [3] **26**, 293; *Ann.* **73**, 92, 129 u. 257; *J. Pharm.* [3] **16**, 297; *Pharm. C.-B.* **1849**, 683; *J. B.* **1849**, 561); O. Reinke u. A. Wiebold (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1261; *C.-B.* **1907** I, 371); J. Reynolds (*Chem. N.* **5**, 142; *Z. anal. Chem.* **1**, 74; *J. B.* **1862**, 560); G. Roster (*Ann. Chim. Farm.* [4] **4**, 3; *J. B.* **1886**, 1926); Rubricius (*Chem. Ztg.* **16**. 819; *Ber.* **25**, *Ref.* 649; *C.-B.* **1892** II, 185); E. Rupp (*Z. anal. Chem.* **45**, 558; *C.-B.* **1906** II, 1355); E. Sack (*Ber.* **22**, 1007; *C.-B.* **1889** II, 7); A. Salomon (*Chem. Ztg.* **30**, 638; *C.-B.* **1906** II, 815); M. Schaffner (*Ann.* **82**, 335; *Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 373; *Instit.* **20**, 408; *J. B.* **1852**, 715); R. Schaller (*Z. angew. Chem.* **1899**, 878; *C.-B.* **1899** II, 897); W. G. Schaposchnikoff (*Chem. Ztg.* **26**, 607; *C.-B.* **1902** II, 475); Th. Scheerer (*Pogg.* **84**, 321; *J. B.* **1851**, 613); Scheibler (*Z. Chem.* **1860**, 721; *J. B.* **1860**, 615); S. Schiff (*Z. anal. Chem.* **28**, 679; *Ber.* **23**, *Ref.* 214; *C.-B.* **1890** I, 625); G. Schöler (*Chem. Ztg.* **29**, 569; *C.-B.* **1905** II, 73); A. R. v. Schrötter (*Ber. Wien. Akad.* [II] **63**, 471; *J. B.* **1871**, 914); O. Schulz (*Münchn. Med. Wchschr.* **38**, 641; *C.-B.* **1891** II, 726); F. Schydlowski (*Z. anal. Chem.* **27**, 712; *J. B.* **1888**, 2615; *Ber.* **22**, *Ref.* 456; *C.-B.* **1889** I, 457); D. Sidersky (*Z. anal. Chem.* **26**, 336; *J. B.* **1887**, 2491); Th. Simmler (*J. prakt. Chem.* **71**, 158; *J. B.* **1857**, 575); J. D. Smith (*Chem. Gaz.* **1855**, 201; *J. B.* **1855**, 786); J. Sohnke (*Monit. scient.* [3] **13**, 869; *J. B.* **1883**, 1660); K. Sondén (*Z. anal. Chem.* **22**, 23; **26**, 592; *J. B.* **1883**, 1522; **1887**, 2384); C. Stammer (*Dingl.* **202**, 368; *J. B.* **1871**, 914); F. Stolba (*Dingl.* **164**, 128; *Z. Chem.* **1862**, 316; *C.-B.* **1862**, 558; *J. B.* **1862**, 559); H. Strache (*Österr. Chem. Ztg.* [2] **11**, 190; *C.-B.* **1908** II, 635); M. J. Stritar (*Österr. Chem. Ztg.* [2] **4**, (1901) 510; *C.-B.* **1902** I, 2); Ströhlein u. Co. (*D. R.-P.* 184805 (1905); *C.-B.* **1907** II, 1041); F. Strohmer (*Z. anal. Chem.* **25**, 32; *Ber.* **19**, *Ref.* 321; *J. B.* **1886**, 2012); B. Swaab (*Chem. Weekbl.* **1**, 177 u. 189; *C.-B.* **1904** I, 745); N. Teclu (*J. prakt. Chem.* [2] **75**, 234; *C.-B.* **1907** I, 1766); J. N. Tervet (*Chem. N.* **85**, 112; *C.-B.* **1902** I, 901); Thörner (*Chem. Ztg.* **14**, (1890) 1655; **15**, (1891) 767; *C.-B.* **1891** I, 208; II, 189); G. Tissandier (*Compt. rend.* **80**, 976; *J. B.*

1875, 943); G. Troili-Petersson (*Z. Hyg.* **26**, 57; **28**, 331; *C.-B.* **1897** II, 1057; **1898** II, 942); F. Tschaplowitz (*Z. anal. Chem.* **30**, 279; *Ber.* **24**, *Ref.* 842; *C.-B.* **1891** II, 222); H. Türck (*Chem. Ztg.* **27**, 281; *C.-B.* **1903** I, 1062); C. Ullgren (*Z. anal. Chem.* **8**, 46; *J. B.* **1869**, 989); Ad. Vandenberghe (*Chem. Ztg.* **19**, 877; *Ber.* **28**, *Ref.* 432; *C.-B.* **1895** II, 73); L. Vignon u. L. Meunier (*Compt. rend.* **130**, 513; *Bull. soc. chim.* [3] **23**, 286; *C.-B.* **1900** I, 690 u. 1140); H. Vohl (*Ann.* **66**, (1848) 247 u. 377; *J. B.* **1847/48**, 944); B. Wackenroder (*Dingl.* **208**, 294; *J. B.* **1873**, 984); A. Waegner (*Österr. Chem. Ztg.* **6**, 409; *C.-B.* **1903** II, 1021); H. Wählert (*Z. anal. Chem.* **7**, 58; *J. B.* **1868**, 850); J. Walker (*J. Chem. Soc.* **77**, 1110; *Proc. Chem. Soc.* **16**, 164; *C.-B.* **1900** II, 782 u. 1214); M. Wendriner (*Z. angew. Chem.* **17**, 1062; *C.-B.* **1904** II, 844); Werther (*J. prakt. Chem.* **60**, 34; *J. B.* **1853**, 641; *J. prakt. Chem.* **61**, 99; *J. B.* **1854**, 721); J. Wetzel (*Ber.* **36**, 161; *C.-B.* **1903** I, 488); G. W. Wigner (*Analyst* **4**, 228; *J. B.* **1879**, 1042); A. Wolpert (*D. R.-P.* 20446 (1882); *Ber.* **15**, (1882) 3106; *D. R.-P.* 39382 (1886); *Ber.* **20**, *Ref.* 404; *C.-B.* **1887**, 94; *J. B.* **1887**, 2491); H. Wolpert (*D. R.-P.* 44822 (1888); *Ber.* **21**, *Ref.* 862; *J. B.* **1888**, 2616).

Verwendung des Mohr'schen Calcimeters zur Bestimmung der offizinellen Karbonate: Benoit (*J. Pharm. Chim.* [5] **30**, 547; *C.-B.* **1894** II, 715).

V. Sogenanntes Kohlenstoffhydrat. $C_{11},3H_2O$ oder $C_{12},3H_2O$. (?)

Grob gepulvertes Gußeisen wird mit einer genügenden Menge von gelöstem $CuSO_4$ übergossen, und der Rückstand mit einer HCl enthaltenden Lsg. von $FeCl_3$ versetzt. Das abgeschiedene Cu löst sich dann sehr schnell. Die zurückbleibende M. wird mit W. und HCl gewaschen und bei 100° getrocknet. 100 g Gußeisen liefern im Durchschnitt 7.135 g. Durch Zers. des Gußeisens mit AgCl oder $HgCl_2$ erhält man ähnliche Hydrate. P. Schützenberger u. A. Bourgeois (*Compt. rend.* **80**, 911; *Bull. soc. chim.* [2] **23**, 387; *J. B.* **1875**, 182). — Sehr reines schwedisches Spiegeleisen liefert bei der Behandlung mit $CuSO_4$ und NaCl im Durchschnitt 5.76% dieser Substanz. Zaboudsky (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 424; *J. B.* **1884**, 368). — Pulverförmige, braunschwarze, wenig voluminöse M. Das W. entweicht bei 250° ohne Aufblähen. P. Schützenberger u. A. Bourgeois. — Verbrennt leicht an der Luft. In einer zugeschmolzenen Röhre ändert es bei 150° sein Gewicht noch nicht; Verlust bei 200° 6.5%, bei 325° 18.1%, und zwar H, O und C. Bei höherer Temp. ist der Verlust noch beträchtlicher, ohne daß es jedoch gelingt, reinen C zu erhalten. — Bei längerem Erhitzen in reinem H wird ein Prod. erhalten, das fast keinen O und nur noch 2.7% bis 3.0% H neben C enthält. Cl, Br und J geben halogenhaltige Prodd. Das Jodderivat entspricht der Zus. $C_{60}H_{29}JO_{15}$ (gef. 64.54% C, 2.73% H, 11.44% J, 21.44% O). — Unl. in W., A., Ae., H_2SO_4 und HCl. Zaboudsky. Ll. in w. HNO_3 unter Entw. nitroser Dämpfe; die gebildete rotbraune, amorphe Substanz ist l. in HNO_3, A., Alkalien und reinem W., wird aber aus letzterer Lsg. durch neutrale Salze gefällt, und entspricht der Zus. $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$ (gef. 52.13% bzw. 52.41% C, 3.47% bzw. 3.58% H, 2.76% N; ber. 52.48% C, 3.39% H, 2.78% N). Auf die B. dieser Substanz läßt sich vielleicht eine Methode zur Best. des gebundenen C und des Graphits im Gußeisen gründen. P. Schützenberger u. A. Bourgeois. — Das entstehende Prod. nähert sich der Zus. $C_{24}H_{16}(NO_2)O_{12}$, (gef. 53.71% C, 2.95% H, 2.90% N, 40.44% O); ll. in A., HNO_3 und Alkalien, unl. in Ae. Aus der alkal. Lsg. wird es durch HCl ausgefällt; beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre tritt deutlich der Geruch nach HCN auf. Zaboudsky. Vgl. a. J. O. Arnold u. A. A. Read (*Chem. N.* **69**, 251; *C.-B.* **1894** II, 127).

P. Schützenberger u. A. Bourgeois finden in dem mit W. und HCl gewaschenen und bei 100° getrockneten Prod. 64.00% C, 26.10% H_2O, 8.10% SiO_2 enthaltende Asche, 1.80% unbestimmte Substanzen. Nach ihnen enthält das Prod. 1.2% Graphit und 63.1% C in Verb.; die Summe 64.3% ist die gleiche wie diejenige, welche sie als Gesamtkohlenstoffgehalt (64.00%) bei der Verbrennung finden. Sie stellen nach Abzug des SiO_2 und der unbestimmten Substanzen die Formel $C_{11},3H_2O$ auf. Zaboudsky findet 72.49% C und 27.27% H_2O und gibt die Formel $C_{12},3H_2O$ an.

VI. Acetate.

A. *Vorkommen.* — In Form des K- oder Ca-Salzes im Safte vieler Pflanzen, besonders der Bäume.

B. *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Zers. von Karbonaten mit verd. $CH_3.CO_2H$. Wasserfreie $CH_3.CO_2H$ wirkt weder für sich, noch auf Zusatz von absol. A. auf mehrere Karbonate ein, sogleich aber bei Zusatz von Wasser. L. GMELIN (*Handb. Chem., 4. Aufl., Heidelberg* **1848**, IV, 627). Höchst konz. $CH_3.CO_2H$ wirkt erst bei Zusatz einer gewissen Menge von W. auf natürliches Baryumkarbonat. BERTHOLLET (*Stat. chim.* **2**, 50). Eisessig und sein Gemisch mit absol. A. zers. $CaCO_3$ nicht. ZEISE (*Dissert.*, **1817**); UNVERDORBEN (*Pogg.* **11**, (1827) 551); PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **50**, 314; *Pogg.* **26**, (1832) 343; *Ann.* **5**, (1833) 260). Die Zers. des $CaCO_3$ durch Eisessig erfolgt weder bei anhaltendem Kochen, noch in der Luftleere, noch unter dem Drucke von 10 Atm. Die trockenen Karbonate von K, Na, Zn und Pb werden durch Eisessig ziemlich schnell zers., die von Ba, Sr und Mg sehr langsam; sobald man aber W. hinzufügt, verläuft die Zers. heftig. Ein Gemenge von 1 T. Eisessig und einigen Teilen absol. A. zers. keines dieser Salze; die Zers. tritt erst nach Zusatz von viel W. ein. Läßt man daher zu einer konz. Lsg. von K_2CO_3 über Hg ein solches Gemenge von Eisessig und A. hinzutreten, so wird das nicht zers. K_2CO_3 aus seiner wss. Lsg. durch den A. als körniges Pulver gefällt. PELOUZE. Eisessig greift $CaCO_3$ erst beim Kochen an, aber bei Zusatz von wenig W. findet sofort Zers. statt. H. CARRINGTON BOLTON (*Ber.* **13**, 728; *J. B.* **1880**, 1396). — Geschwindigkeit der Einw. von $CH_3.CO_2H$ auf Marmor: W. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **13**, 173; *Z. physik. Chem.* **1**, 209; *Bull. soc. chim.* [2] **47**, 927; *J. B.* **1887**, 22). — 2. Durch Neutralisation der Basen mit $CH_3.CO_2H$ oder Auflösen der Oxyde in der Säure. Durch Glühen von Marmor dargestelltes CaO verschwindet in Eisessig sogleich, indem es sich als $Ca(CH_3.CO_2)_2$ löst. PELOUZE. In überschüssiger $CH_3.CO_2H$ bläht sich krist. CaO ohne starke Wärmeentw. zu amorphem $Ca(CH_3.CO_2)_2,CH_3.CO_2H$ auf, das im Verlaufe einiger Wochen in Berührung mit der Säure kristallinisch zu werden scheint. A. COLSON (*Compt. rend.* **137**, (1903) 1061; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 422; *C.-B.* **1904** I, 258, 1481). — 3. Durch doppelte Umsetzung von $Ba(CH_3.CO_2)_2$ oder $Pb(CH_3.CO_2)_2$ mit Sulfaten anderer Metalle. — 4. Darst. von wasserlöslichen festen basischen Acetaten des Al, Cr und Fe durch Umsetzung der entsprechenden Sulfate mit Natriumacetat: E. DE HAËN, CHEM. FABRIK „LIST" (*D. R.-P.* 190451 (1906); *C.-B.* **1908** I, 498).

C. *Reinigung.* — Lsgg. von unreinem $NaC_2H_3O_2$ werden durch Erhitzen mit NaOCl entfärbt und geben nach der Abkühlung und Dekantation vom Unl. sehr reine Kristalle. A. R. SCOTT u. T. HENDERSON (*Engl. P.* 6711 (1895); *J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 273; *C.-B.* **1896** II, 375). — Darst. von gereinigten Acetaten neben Chloroform: E. MICHAELIS u. W. TURNER-MAYER (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, 611; *J. B.* **1885**, 2081).

D. *Allgemeine physikalische Eigenschaften.* — Die meisten Acetate kristallisieren. Kristallographische Unterss.: SCHABUS (*Best. der Kristallgestalten im chem. Labor. erzeugter Prodd., Wien* **1855**; *J. B.* **1854**, 433); RAMMELSBERG (*Handb. kristallogr. Chem., Berlin* **1855**; *J. B.* **1855**, 503). Näheres s. bei den einzelnen Salzen. Sie leuchten beim Kristallisieren, häufig unter knackendem Geräusche. Die wasserfreien Alkaliacetate zeigen starke Kristallolumineszenz und mit abnehmendem Mol.-Gew. ansteigende Tribolumineszenz. M. TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* **53**, 1; *C.-B.* **1905** II, 1007). — Kristallwassergehalt: TH. SALZER (*Arch. Pharm.* **229**, (1891) 629; *Ber.* **25**, *Ref.* 189; *C.-B.* **1892** I, 279). — Bildungswärme: FAVRE u. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 44; **37**, 408; *Arch. phys. nat.* **23**, 313, 385, 386; *Ann.* **88**, 155; *J. B.* **1853**, 20); BERTHELOT u. LOUGUININE (*Compt. rend.* **69**, 626; *J. Pharm.* [4] **11**, 353, 433; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 292; *Z. Chem.* [2] **5**, 641; *J. B.* **1869**, 127); J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, 497 u. 530; *Ber.* **3**, 187, 593; *Z. Chem.* [2] **6**, 533; *C.-B.* **1870**, 193; *J. B.* **1870**, 118; *Pogg.* **143**, 354, 497; *Ber.* **4**, 308, 586; *J. B.* **1871**, 106; *Ber.* **7**, 31; *J. B.* **1874**, 118); TH. ANDREWS (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 432; *J. B.* **1870**, 130); B. LOUGUININE (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, 342; *Ber.* **6**, 563; *J. B.* **1873**, 106); BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **29**, 328; *J. B.* **1873**, 108; *Compt. rend.* **78**, 1177; *C.-B.* **1874**, 364; *J. B.* **1874**, 117; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6**, 325; *Compt. rend.* **80**, 592; *Bull. soc. chim.* [2] **23**, 290; *C.-B.* **1875**, 267, 297; *J. B.* **1875**, 70; *Compt. rend.* **87**, 671; *J. B.* **1878**, 113; *C.-B.* **1879**, 12; *Compt. rend.* **94**, 1672; *J. B.* **1882**, 132). Näheres s. bei den einzelnen Salzen. — D. und Volumkonstitution: H. SCHRÖDER (*Ber.* **14**, 1607; *J. B.* **1881**, 30). Chemische Verwandtschaft der Metalle nach den Dichten der Acetate: W. MÜLLER-

Erzbach (*Abhandl. Naturw. Ver. Bremen* **1884**, 81; *J. B.* **1884** I, 16). — Mol.-Gewichte: E. Beckmann (*Z. physik. Chem.* **57**, (1906) 129; *C.-B.* **1907** I, 22). — Kryoskopisches Verhalten einiger Acetate schwacher Basen: A. Ghira (*Atti dei Linc.* [5] **2**, I, 187; II, 173; *Ber.* **26**, *Ref.* 395; *C.-B.* **1893** I, 810; II, 1045); J. Zoppellari (*Gazz. chim. ital.* **16**, 255; *C.-B.* **1896** I, 1219).

Alle normalen Acetate lösen sich, und zwar die meisten leicht, in W. Nur wl. sind Mercuro- und Silberacetat. S. a. G. A. Raupenstrauch (*Monatsh.* **6**, 563; *Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, 463; *Ber.* **18**, *Ref.* 598; *J. B.* **1885**, 99); E. v. Krasnicki (*Monatsh.* **8**, 595; *J. B.* **1887**, 185; *Ber. Wien. Akad.* [II] **96**, 734; *Ber.* **21**, *Ref.* 358; *J. B.* **1888**, 254). — Lösungswärmen: J. Thomsen (*Ber.* **6**, 710; *J. B.* **1873**, 67); Berthelot (*Compt. rend.* **77**, 24; *C.-B.* **1873**, 603; *J. B.* **1873**, 76). — Kapillaritätskonstanten der Lsgg.: J. Traube (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 177; *Ber.* **18**, *Ref.* 359; *J. B.* **1885** I, 80). — Dissoziation einiger Acetate in wss. Lsg.: H. C. Dibbits (*Ber.* **5**, 820; *J. B.* **1872**, 28); Leeds (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **7**, 197; *Chem. N.* **29**, 256; *J. B.* **1874**, 100); Riban (*Ber.* **9**, (1876) 1133).

E. *Chemisches Verhalten.* a) *Verschiedenes.* — Die Acetate der Alkalimetalle, des Mg, Zn und Pb reagieren schwach alkalisch. Morveau. — Die wss. Lsg. der Acetate, besonders die der Alkali- und Erdalkalisalze, zers. sich bei längerem Aufbewahren unter Schimmelbildung und Entstehung von Karbonaten. Gmelin. — Verhalten beim Erhitzen mit H_2O s. S. 698.

b) *Verhalten beim Erhitzen.* — Die meisten liefern bei trockener Dest. Aceton, empyreumatische Öle und CO_2. Die Alkaliacetate zerfallen bei vorsichtiger Dest. fast vollständig in Aceton und Alkalikarbonat, während bei schneller Dest. auch brenzliges Öl entsteht. Diese einfache Zers. gelingt am besten beim vorsichtigen Erhitzen des trockenen $Ba(CH_3.CO_2)_2$; das übergehende Aceton rötet Lackmus nicht, und das zurückbleibende $BaCO_3$ enthält nur eine Spur von Kohle. Bei zu schnellem Erhitzen ist jedoch dem Aceton etwas brenzliges Öl beigemischt, und es bleibt Kohle im Rückstand, weil ein Teil des entwickelten Acetons bei zu starkem Erhitzen in Kohle und dieses Öl zerfällt. Liebig (*Pogg.* **24**, (1832) 291). Die Acetate der Erdalkali- und Schwermetalle lassen oft einen mehr oder weniger großen Teil der $CH_3.CO_2H$ unzers. übergehen, während ein anderer in Aceton und CO_2 und bei stärkerem Erhitzen auch in brenzliches Öl und Kohle zerfällt; außerdem werden hierbei die Oxyde mehrerer Schwermetalle (wohl unter B. von CO_2 und W.) zu Metall reduziert. Als Rückstand hinterbleibt daher neben Kohle entweder das Metall oder sein Oxyd. Durch die B. des Acetons bei der trocknen Dest. zeichnen sich die Acetate aus, da kein anderes Salz (mit Ausnahme derjenigen der Citronensäure) dieses Prod. liefert. Die Acetate verhalten sich bei der trockenen Dest. wie die Butyrate. R. Fittig (*Ann.* **110**, 17; *J. prakt. Chem.* **77**, 369; *C.-B.* **1859**, 538; *J. B.* **1859**, 340). Dissoziation der sauren Acetate beim Erhitzen: H. Lescoeur (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, 237; *Ber.* **26**, *Ref.* 173; *C.-B.* **1893** I, 455).

c) *Elektrolyse.* — Eine möglichst konz. Lsg. von $CH_3.CO_2K$ gibt an der Kathode H und an der (glatten Pt-)Anode vorzugsweise C_2H_6 und CO_2 neben kleinen Mengen von C_2H_4, Methylacetat und O. Die Menge des C_2H_6 ist dem Vol. nach immer etwas kleiner als die des an der Kathode entwickelten Wasserstoffs. Kolbe (*Ann.* **69**, 279; *J. B.* **1849**, 335); Kempf u. Kolbe (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, 46; *C.-B.* **1871**, 545; *J. B.* **1871**, 549). Es konnte nicht die geringste Spur von C_2H_4 nachgewiesen werden, selbst wenn der Strom zwei Tage lang auf die wss. Lsg. des chemisch reinen Salzes unter verschiedenen Bedingungen einwirkte. N. A. Bunge (*J. russ. phys. Ges.* **21**, (1889) I, 525; *Ber.* **23**, *Ref.* 114; *C.-B.* **1890** I, 383). Eine Lsg., welche auf 1 Äqu. $CH_3.CO_2K$ ein Äqu. Alkali enthält, liefert bei der Elektrolyse überhaupt nur Sauerstoff. E. Bourgoin (*Ann. Chim. Phys.* [4] **14**, (1868) 157; *J. B.* **1867**, 382). Bei der Elektrolyse von $CH_3.CO_2Na$ wird die $CH_3.CO_2H$ an der Anode teils zu C_2H_6, CO_2 und W., teils vollständig zu den letzteren Prodd. verbrannt. Die Menge der vollständig verbrannten Säure ist um so größer, je dichter der Strom und je verdünnter

die Lsg. ist. H. Jahn (*Wied. Ann.* **37**, 408; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 471). Aus verd. Lsgg. von $CH_3.CO_2K$ entsteht bei der Elektrolyse nur Knallgas, aus konz. daneben C_2H_6, CO_2 und Spuren von Methylacetat; Aceton, Methyloxyd, C_2H_4 oder andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe entwickeln sich nicht. Die Menge des C_2H_6 nimmt mit der Verd. der Lsg. zu. Auf 100 ccm H entstehen aus einer 60%ig. Lsg. 80 ccm, aus einer 11.77%ig. 73.5 ccm, aus einer 1.84%ig. 50.8 ccm und aus einer 0.50%ig. 0.003 ccm C_2H_6. Bei Schwächung des Stroms nimmt die Menge des C_2H_6 in ähnlichem Verhältnisse ab; bei Steigerung der Temp. nimmt sie ebenfalls ab und hört bei 100° ganz auf. Anwendung einer großen Anode verringert die Menge des C_2H_6; die Form der Kathode ist gleichgültig. Ggw. von $CH_3.CO_2H$ oder Alkali verringert selbst in kleiner Menge die Ausbeute an C_2H_6. Neben C_2H_6 entsteht durch Oxydation CO_2, dessen Menge durch Wechsel der Temp., Konz., Stromstärke, Anodengröße nicht proportional dem C_2H_6 beeinflußt wird. Die aus äqu. Lsgg. des K-, Na-, und Ca-Salzes erhaltenen Mengen von C_2H_6 sind gleich. T. S. Murray (*Chem. N.* **64**, (1891) 272; *C.-B.* **1892** I, 124; *J. Chem. Soc.* **61**, 10; *Ber.* **25**, *Ref.* 492; *C.-B.* **1892** I, 280). Bei der Elektrolyse angesäuerter Lsgg. von $CH_3.CO_2K$ bildet sich Methylacetat. Die Elektrolyse verläuft nach: 1. $2CH_3.CO_2H = 2CH_3.CO_2 + H_2$; 2. $2CH_3.CO_2 + H_2O = 2CH_3.CO_2H + O$; 3. $2CH_3.CO_2 = C_2H_6 + 2CO_2$; 4. $2CH_3.CO_2K = CH_3.CO_2.CH_3 + CO_2$; 5. $2CH_3.CO_2 + O = C_2H_4 + H_2O + 2CO_2$. Im allgemeinen herrschen die Rkk. 1. und 3. vor; 5. ist immer sehr gering. J. Petersen (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1897**, 397; *C.-B.* **1897** II, 518). Bei der Elektrolyse des $CH_3.CO_2K$ sinkt das Verhältnis C_2H_6 : H mit fallender Stromdichte von 0.75 bis 0.65. Es überwiegt die anodische B. von C_2H_6 und CO_2. Daneben konnte aber die Entstehung von C_2H_4 und Methylacetat sicher nachgewiesen werden. J. Petersen (*Dissert., Kopenhagen* **1899**; *Z. physik. Chem.* **33**, 99; *C.-B.* **1900** I, 1057). Wird ein Gemisch von $CH_3.CO_2Na$ und $NaClO_4$ elektrolysiert, so bildet sich auch CH_3OH; letzterer ist immer ein wesentliches Prod. der Elektrolyse von Kaliumacetat. H. Hofer u. M. Moest (*Ann.* **323**, 284; *C.-B.* **1902** II, 1094). Ir als Anode verhält sich (bei konz. Lsgg. von $CH_3.CO_2K$) dem glatten Pt analog; an Anoden aus Fe und Pd entwickelt sich nur O und CO_2; an platinierten Pt-Anoden erhält man, je nach den Bedingungen, ganz verschiedene Resultate. Der Eintritt der B. von C_2H_6 ist durch auffallend hohe Werte der Klemmenspannung bezeichnet, welche an platinierter oder glatter Elektrode nur wenig auseinander liegen. Dem C_2H_6 ist nie CH_4 beigemischt. Im besten Falle findet man an glattem Pt bei 0.18 Amp./qcm und 4.1 Volt 76% der anodischen Stromarbeit zur B. von C_2H_6 verwendet; bei kleiner Stromdichte sinkt die Ausbeute an C_2H_6. Von den drei nebeneinander hergehenden Rkk., der Entw. von O, der Oxydation von $CH_3.CO_2'$ zu CO_2 und CO und der B. von C_2H_6, überwiegt der erste Vorgang an Fe und Pd. Beide Materialien zeigen (unter gleichen Bedingungen) fast die gleiche Klemmenspannung, welche erheblich unter der an platiniertem Pt liegt; beide Elemente lösen sich ein wenig auf. An platiniertem Pt nimmt die Oxydation mit steigender Stromdichte zu, die Entw. von O, welche ein niederes Mindestpotential erfordert, ab. Vorpolarisieren der Anode bei starker Entw. von O erhöht die Oxydation zu CO_2 und ermöglicht geringe B. von C_2H_6. Letztere erfordert ein Anodenpotential, das zwischen demjenigen liegt, das an Ir oder glattem Pt zu lebhafter Entw. von O nötig ist, und dem am Fe hervortretenden Mindestpotential der Entw. von O. Bei Verarmung an Acetat steigt das Potential an glattem Pt schließlich so hoch, daß reichlich O entwickelt wird. Da dazu bei höherer Temp. ein geringeres Potential nötig ist, beeinträchtigt Erwärmung die B. von C_2H_6. Regelmäßige Schwankungen der Spannung, namentlich bei hohen Stromdichten, deuten auf das Vorhandensein von Übergangswiderständen. Im Laufe der Elektrolyse verschwinden sie, sodaß sie wahrscheinlich nicht durch das Elektrodenmaterial, sondern durch Veränderungen der Lsg. bedingt sind; vielleicht reichert sich bei der Entw. von CO_2 bzw. CO freie $CH_3.CO_2H$ an der Anode an. Das sich im Laufe der Elektrolyse bildende Bikarbonat beseitigt später die $CH_3.CO_2H$ und drückt den Übergangswiderstand und das Anodenpotential wieder herab. Dadurch nimmt die B. von C_2H_6 ab, die B. von freier $CH_3.CO_2H$ sekundär zu, und das Potential steigt wieder usw., bis bei fortschreitender Elektrolyse die Konz. an HCO_3' an der Anode wächst und sich freie $CH_3.CO_2H$ nicht mehr halten kann. Ein Gehalt des Elektrolyten an Alkali schädigt die B. von C_2H_6; an glattem Pt nimmt bei steigender alkal. Rk. die Entw. von O ab, an platiniertem zu. Es ist die Frage, ob die hohen Klemmenspannungen bei der B. von C_2H_6 dartun, daß alsdann die schwerer als die OH'-Ionen entladbaren Acetationen abgeschieden und in $C_2H_6 + 2CO_2$ gespalten werden, oder ob die hohen Beträge durch die durch freie $CH_3.CO_2H$ an der Anode erzeugten Übergangswiderstände zu erklären sind. Daher bleibt die Frage, ob das C_2H_6 sich direkt durch Zerfall der entladenen Acetationen bildet, offen. Es scheint aber, daß es durch elektrolytische Oxydation freier nicht dissoziierter $CH_3.CO_2H$ oder durch Zerfall von primär gebildetem Acetylsuperoxyd entsteht. F. Foerster u. A. Piguet (*Z. Elektrochem.* **10**, 729; *C.-B.* **1904** II, 1205). An der Anode gehen nicht die Rkk.: $2CH_3.CO_2H + O = C_2H_6 +$

$2CO_2 + H_2O$ und: $CH_3.CO_2H + 4O = 2CO_2 + 2H_2O$, sondern: $2CH_3.CO_2' + OH' + 2\oplus = C_2H_6 + 2CO_2$ und: $CH_3.CO_2' + OH' + 2\oplus = CH_3OH + CO_2$ vor sich. H. HOFER u. M. MOEST (*Z. Elektrochem.* **10**, 833; *C.-B.* **1904** II, 1453). Es erscheint zweckmäßig, eine Entladung der Anionen anzunehmen. F. FOERSTER u. A. PIGUET (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 924; *C.-B.* **1905** I, 148). — Ein geschm. Gemisch von 7 g-Mol. $CH_3.CO_2K$ und 3 g-Mol. $CH_3.CO_2Na$ liefert mit 8 Volt und 0.2 Amp. 32.6 ccm Gas, welches CO_2, H und 25.92 % CH_4 enthält. E. BERL (*Ber.* **37**, 325; *C.-B.* **1904** I, 718). Vgl. a. J. W. LANGLEY (*Z. physik. Chem.* **2**, 83; *J. B.* **1888**, 9); W. v. MILLER u. H. HOFER (*Ber.* **28**, 2427; *C.-B.* **1895** II, 1032). — Elektrolyse durch Wechselstrom: A. BROCHET u. J. PETIT (*Compt. rend.* **140**, 442; *C.-B.* **1905** I, 861; *Z. Elektrochem.* **11**, 441; *C.-B.* **1905** II, 424). — Abscheidung von $CH_3.CO_2H$ durch Elektrolyse eines Acetats in getrennten Räumen unter Anwendung von Fe-Elektroden: H. PLATER-SYBERG (*D. R.-P.* 99225 (1897); *C.-B.* **1898** II, 1231).

d) *Einw. von Elementen und Verbb.* — Br löst sich in den wss. Lsgg. der Acetate von K, Na, oder Ca ohne Zers. reichlich auf. Die braune Lsg. entfärbt sich beim Verdunsten in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temp. unter Verlust des Br, zeigt dabei den Geruch der Hypobromite, hinterläßt aber das unveränderte Acetat. CAHOURS (*Ann.* **19**, (1836) 485). — Beim Erhitzen mit W. in luftleeren Röhren auf 175° sind die Acetate viel beständiger als die Formiate. Die Zers. beschränkt sich, soweit sie überhaupt eintritt, auf eine partielle Spaltung in Säure und Metalloxyd; sonstige Prodd. entstehen durch sekundäre Prozesse. In keinem Falle bildet sich CH_4. Die Acetate von Mn, Co und Ni werden schon nach 4 bis 5 Stunden zers., jedoch selbst nach 70 Stunden noch nicht vollständig; weißes MnO scheidet sich nur spärlich, NiO und CoO reichlich aus. $Fe(CH_3.CO_2)_2$ wird nur zu einem kleinen Teile zers.; das ausgeschiedene FeO oxydiert sich teilweise auf Kosten des W. zu schwarzem Fe_3O_4, wodurch sich eine schwache Entw. von H (2 bis 5 ccm) erklärt. $Zn(CH_3.CO_2)_2$ scheidet wasserfreies amorphes ZnO aus und scheint unter den Metallen der Mg-Gruppe das am wenigsten beständige Salz zu sein. $U(CH_3.CO_2)_2$ (2%ige Lsg.) gibt nach 100 Stunden hexagonale Prismen oder Tafeln von $U_2O_3,2H_2O$. Das normale Bleisalz zeigt nur Spuren einer Zers., das dreibasische wird unter B. von weißem PbO zerlegt. Eine 5%ige Lsg. von $Cu(CH_3.CO_2)_2$ wird durch 70- bis 100-stündiges Erhitzen unter Abscheidung von krist. Cu_2O zers.; das entwickelte CO_2 enthält 2% bis 5% H. Ebenso wird CuO durch längeres Kochen mit $CH_3.CO_2H$ in Cu_2O verwandelt. $Hg(CH_3.CO_2)_2$ und $CH_3.CO_2Ag$ werden durch anhaltendes Kochen unter Abscheidung von Metall zerlegt. J. RIBAN (*Compt. rend.* **93**, 1140; *J. B.* **1881**, 668; *Ber.* **15**, 247; *Bull. soc. chim.* [2] **38**, 156; *J. B.* **1882**, 816). Wenn man eine 1%ige oder noch schwächere Lsg. von $Cu(CH_3.CO_2)_2$ im geschlossenen Gefäße auf dem Wasserbade erhitzt, bildet sich neben anderen Zers.-Prodd. auch Acetylen. D. TOMMASI (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 257; *Ber.* **16**, (1883) 78). S. a. noch G. FOUSSEREAU (*Compt. rend.* **104**, 1265; *Ber.* **20**, *Ref.* 357; *Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, 553; *J. B.* **1887**, 304). — Verhalten beim Erhitzen mit Alkohol: K. KRAUT (*Ann.* **157**, 323; *Arch. Pharm.* [2] **148**, 20; *Viertelj. prakt. Pharm.* **20**, 538; *Z. Chem.* [2] **7**, 219; *C.-B.* **1871**, 258; *J. B.* **1871**, 384). — H_2SO_4, H_3PO_4, HCl und HNO_3 entwickeln aus den Acetaten die freie $CH_3.CO_2H$. Destilliert man die Acetate mit verd. H_2SO_4, so geben sie ein Destillat, welches, bei mittlerer Temp. mit PbO geschüttelt, alkal. Rk. erhält. LIEBIG. S. a. C. v. D. LINDE (*Engl. P.* 3477 (1895); *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 811). — Ein inniges Gemenge gleicher Äqu. von $CH_3.CO_2Na$ und NH_4Cl schmilzt beim Erhitzen und liefert Acetamid. PETERSEN (*Ann.* **107**, 331; *C.-B.* **1858**, 830; *J. B.* **1858**, 313; *J. prakt. Chem.* **76**, (1859) 124). — Durch Einw. von tropfenweise zufließendem $POCl_3$ auf geschmolzenes $CH_3.CO_2K$ wird $CH_3.COCl$ gebildet. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **37**, 285; *Ann.* **87**, 57; *Pharm. C.-B.* **1853**, 273; *J. B.* **1852**, 444). Bei der Einw. von 1 Äqu. $POCl_3$ auf 3 Äqu. $CH_3.CO_2Na$ läßt sich niemals die B. von $(CH_3.CO)_2O$ vermeiden. H. RITTER (*Ann.* **95**, 208; *Pharm. C.-B.* **1855**, 814; *J. prakt. Chem.* **67**, (1856) 503; *J. B.* **1855**, 503). — Alle Acetate zerfallen, wenn man sie mit großen Mengen Alkalihydroxyd gemengt lange nicht bis zum Glühen erhitzt, vollständig in CH_4 und Alkalikarbonat. DUMAS (*Ann. Chim. Phys.*

73, (1840) 92; *J. prakt. Chem.* **21**, (1840) 260); PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **83**, (1861) 339). So verhält sich das Gemenge von krist. $CH_3.CO_2Na$ mit 4 T. $Ba(OH)_2$ oder mit 1 T. KOH oder 3 T. $Ca(OH)_2$. DUMAS. — Bei der trockenen Dest. eines Gemenges gleicher Teile von $CH_3.CO_2Na$ und Natronkalk bilden sich CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, Amylen usw. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **53**, 69; *J. B.* **1858**, 220). — Chlorkalk liefert bei der Dest. mit der gleichen Menge $Ca(CH_3.CO_2)_2$ viel Chloroform. BONNET (*Instit.* **5**, Nr. 196, 47; *J. prakt. Chem.* **10**, (1837) 207). — Abscheidung von $CH_3.CO_2H$ aus Acetaten durch Magnesiumchlorid: CHR. HEINZERLING (*D. R.-P.* 48549 (1889); *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 713). — $CH_3.CO_2K$ (und wohl auch andere Alkaliacetate) entwickelt, mit As_2O_3 langsam zum Glühen erhitzt, neben anderen Prodd. Kakodyl (Geruch!). CADET (*Mém. présent. des Savants étrang.* **3**, 633; *Crell. Neust. chem. Arch.* **1**, 212); THÉNARD (*Ann. Chim.* **52**, (1805) 54; *Gehl.* **4**, (1804) 292); BUNSEN (*Pogg.* **40**, (1837) 219; **42**, (1837) 145; *Ann.* **37**, (1841) 6; **42**, (1842) 19); DUMAS (*Ann.* **27**, (1838) 148). Um daher eine Säure als $CH_3.CO_2H$ zu erkennen, sättigt man sie mit KOH, dampft mit etwas gepulvertem As_2O_3 ab und erhitzt den Rückstand im Reagenzglase. BUNSEN. — Löslichkeit von $PbSO_4$ in Acetaten: H. C. DIBBITS (*Dingl.* **210**, 475; *Bull. soc. chim.* [2] **20**, 258; *J. B.* **1873**, 278). — Die Lsg. von Alkaliacetaten färbt die bis zur blaßgelben Färbung verd. Lsg. von $FeCl_3$ rotgelb, die konz. rotbraun, doch wird diese Färbung durch einige Tropfen HCl wieder in eine gelbe zurückgeführt. Beim Kochen des Gemisches eines Alkaliacetats mit Ferri- oder Chromisalz fallen basische Salze aus. — Die wss. Lsgg. der übrigen Acetate scheiden aus Lsgg. von $HgNO_3$ oder $AgNO_3$ zarte weiße, glänzende Schuppen von $CH_3.CO_2Hg$ oder $CH_3.CO_2Ag$ aus. — Beim Erhitzen von CS_2 mit Acetaten bildet sich $(CH_3.CO)_2O$. BROUGHTON (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, (1865) 21; *Ann. Suppl.* **4**, (1865/66) 118; *J. prakt. Chem.* **94**, 270; *Z. Chem.* [2] **1**, 305; *C.-B.* **1865**, 369; *J. B.* **1865**, 300). Eine neutrale Lsg. von Alkaliacetat verwandelt sich unter dem Einflusse von faulendem tierischen Schleim, fauler Leber, Emulsinlösung oder Bierhefe in wenig Wochen in Alkalikarbonat. BUCHNER JR. (*Ann.* **78**, 203; *Repert.* [3] **8**, 1; *J. prakt. Chem.* **52**, 473; *Instit.* **19**, 149; *J. B.* **1851**, 376).

F. *Konstitution.* — Da die $CH_3.CO_2H$ einbasisch ist, sind die normalen Salze $CH_3.CO_2Me$. Saure Salze werden leicht gebildet, wenn die neutralen bei Ggw. von freier Säure kristallisieren. Von den mehrwertigen Metallen existieren auch basische Salze. Näheres s. bei den einzelnen Metallen. — Konstitution der Doppelsalze: A. GEUTHER (*Ber.* **6**, 405; *J. B.* **1873**, 524); A. HENNINGER (*Ber.* **6**, 605; *J. B.* **1873**, 524). — Nach ihrem Verhalten gegen PbJ_2 kann man die Acetate in drei Gruppen einteilen: 1. solche, die sich mit PbJ_2 verbinden (nur das K-Salz); 2. solche, die mit PbJ_2 doppelte Umsetzung geben (Cu- und Hg-Salz); 3. solche, die sich dem PbJ_2 gegenüber nur als Lösungsmittel verhalten (Salze von Na, NH_4, Li, Ca, Ba, Mg, Zn, Mn, Fe, Cr, Co, Al und U). D. TOMMASI (*Compt. rend.* **74**, 125; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, 337; *Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 168; *J. B.* **1872**, 492).

G. *Nachweis, Bestimmung und Trennung der Essigsäure und der Acetate.* a) *Der freien Säure.* α) *Nachweis.* — 1. Mittels der oben angegebenen Rkk. — 2. *Mit Kaliumäthylsulfat*: V. CASTELLANA (*Gazz. chim. ital.* **36** I, 106; *C.-B.* **1906** I, 1187). — 3. *Im Essig*: L. STORCH (*Ber. österr. chem. Ind.* **15**, 100; *C.-B.* **1893** II, 593); R. ROBINE (*Ann. chim. anal. appl.* **6**, 127; *C.-B.* **1901** I, 1117). — 4. *Neben Sn im Essig*: A. VOGEL (*Dingl.* **215**, 476; *J. B.* **1875**, 967). — 5. *Neben Nitraten im Schnellessig*: E. HOLDERMANN (*Pharm. C.-H.* **30**, (1889) 713; *C.-B.* **1890** I, 239). — 6. *Neben Ameisensäure*: H. BECKURTS (*Repert. anal. Chem.* **1884**, 123; *J. B.* **1884**, 1624); D. S. MACNAIR (*Chem. N.* **55**, 229; *Ber.* **20**, *Ref.* 483; *J. B.* **1887**, 2445). — 7. *Neben Amylalkohol im Schnellessig*: A. HELD (*Ber.*

intern. falsif. **3**, 150; *C.-B.* **1890** I, 1073). — 8. *Neben Acetal*: H. Bornträger (*Chem.-techn. Ztg.* **6**, 739; *C.-B.* **1888**, 1527; *J. B.* **1888**, 2571). — 9. *Neben Morphin*: G. St. Johnson (*Chem. N.* **57**, 83; *Ber.* **21**, *Ref.* 315; *J. B.* **1888**, 2584). — 10. *Neben Vanillin im Weinessig*: A. Stocký (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **3**, 235; *C.-B.* **1900** I, 1170); A. L. Frobenius (*Chem. Ztg.* **24**, 369; **25**, 475; *C.-B.* **1900** I, 1232; **1901** II, 66). — 11. *Von Mineralsäuren im Essig*: Vgl. besonders: R. Böttger (*Bull. soc. chim.* [2] **6**, 123; *J. B.* **1866**, 818); G. Tissandier (*Monit. scient.* **11**, 36; *J. B.* **1869**, 1117); Strohl (*J. Pharm. Chim.* [4] **20**, 172; *Pharm. J. Trans.* [3] **5**, 269; *Z. anal. Chem.* **13**, 459; *J. B.* **1874**, 1010; *Arch. Pharm.* [3] **8**, 342; *Dingl.* **221**, 183; *J. B.* **1876**, 1010); Fr. Mohr (*Repert.* [2] **23**, 257; *Z. anal. Chem.* **13**, 321; *J. B.* **1874**, 1010); A. Hilger (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 510; *J. B.* **1875**, 967); H. Hager (*Pharm. C.-H.* **20**, (1879) 449; *C.-B.* **1880**, 43; *J. B.* **1880**, 1209); A. R. Leeds (*J. Am. Chem. Soc.* **3**; *Chem. N.* **44**, 244; *J. B.* **1881**, 1302); E. Pollacci (*Gazz. chim. ital.* **13**, 315; *Ber.* **16**, 2322; *J. B.* **1883**, 1627); J. Uffelmann (*C.-B.* **1884**, 712; *J. B.* **1884**, 1625); Balzer (*Rev. intern. falsif.* **4**, 65; *C.-B.* **1890** II, 1016); F. Coreil (*J. Pharm. Chim.* [5] **23**, 444; *C.-B.* **1891** I, 1083); Imhoff (*Rev. intern. falsif.* **6**, (1892) 49; *C.-B.* **1893** I, 282); G. Griggi (*Selmi* **3**, 176; *Chem. Ztg.* **17**, *Rep.* 276; *C.-B.* **1893** II, 1033); D. Ganassini (*Boll. Chim. Farm.* **42**, 241; *C.-B.* **1903** I, 1278); P. Schidrowitz (*Analyst* **28**, 233; **32**, 3; *C.-B.* **1903** II, 742; **1907** I, 767); G. A. Venturi (*Staz. sperim. agrar. ital.* **36**, (1903) 743; *C.-B.* **1904** I, 316); O. Carletti (*Boll. Chim. Farm.* **45**, 449; *C.-B.* **1906** II, 825); J. W. Richardson u. J. L. Bowen (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 836; *C.-B.* **1906** II, 1361); E. Schmidt (*Z. angew. Chem.* **19**, 1610; *C.-B.* **1906** II, 1531); F. D. Ratcliff (*Analyst* **32**, 82; *C.-B.* **1907** I, 1226); R. Duchemin u. G. Criquebeuf (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **24**, 1216; *C.-B.* **1907** I, 1601). — 12. *Der empyreumatischen Substanzen im Essig*: G. Merck (*N. Jahrb. Pharm.* **39**, 1; *Viertelj. prakt. Pharm.* **22**, 289; *Dingl.* **208**, 467; *J. B.* **1873**, 955); M. Malacarne (*Giorn. Farm.* **56**, 49; *C.-B.* **1907** I, 994). — 13. *Von Karamel im Weinessig*; W. L. Dubois (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 75; *C.-B.* **1907** I, 996). — 14. *Untersuchung der synthetischen Säure*: L. Henry (*Compt. rend.* **104**, 1278; *Ber.* **20**, *Ref.* 363; *J. B.* **1887**, 1589). — 15. *Erkennung des Essigstiches im Wein*: K. Amthor (*Chem. Ztg.* **14**, 869; *C.-B.* **1890** II, 361). — 16. *Prüfung von Gaswasser auf Essigsäure*: S. Dyson (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, 229; *Dingl.* **251**, 457; *J. B.* **1884**, 1811).

β) *Bestimmung.* — 1. *Mit Eisenchlorid*: V. Delfino u. M. Miranda (*Monit. scient.* [4] **14**, II, 696; *C.-B.* **1900** II, 1038). — 2. *Titrimetrische*: C. G. Williams (*Pharm. J. Trans.* **13**. 594; *J. B.* **1854**, 744); E. Ch. Nicholson u. D. S. Price (*Chem. Gaz.* **1856**, 30; *Dingl.* **139**, 441; *J. prakt. Chem.* **67**, 502; *J. B.* **1856**, 752); Alex. Müller (*Dingl.* **142**, 49; *J. B.* **1856**, 752); Otto (*Ann.* **102**. 69; *Dingl.* **144**, 450; *J. B.* **1856**, 753); G. Merz (*J. prakt. Chem.* **101**, 301; *Z. Chem.* [2] **4**, 94; *Z. anal. Chem.* **7**, 275; *C.-B.* **1868**, 463; *J. B.* **1868**, 862); R. T. Thomson (*Chem. N.* **47**, 184; *Ber.* **16**, 1513; *J. B.* **1883**, 1517); L. Vanino (*Z. angew. Chem.* **1893**, 676; *C.-B.* **1894** I, 116). — 3. *Gasometrische*: H. Kux (*Z. anal. Chem.* **32**, 129; *C.-B.* **1893** I, 800); L. Vanino; K. Ulsch (*Chem. Ztg.* **23**, 624; *C.-B.* **1899** II, 538). — 4. *Bei Ggw. anorganischer Salze*: B. Blount (*Analyst* **22**, (1897) 309; *C.-B.* **1898** I, 273). — 5. *Im Bleiweiß*: G. W. Thompson (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, 487; *C.-B.* **1905** II, 356). — 6. *Im Wein*: Vgl. besonders: E. Kissel (*Z. anal. Chem.* **8**, 416; *J. B.* **1869**, 933); L. Weigert (*Z. anal. Chem.* **18**, 207; *J. B.* **1879**, 1074); R. Kayser (*Repert. anal. Chem.* **1881**, 209; *Ber.* **14**, 2308; *J. B.* **1881**, 1217); C. H. Wolff (*Repert. anal. Chem.* **1881**, 213; *Ber.* **14**, 2310; *J. B.* **1881**, 1217); B. Landmann (*Z. anal. Chem.* **22**, 516; *J. B.* **1883**, 1627); B. Haas (*Z. landw. Vers.-Wes. Österr.* **7**, (1904) 775; *C.-B.* **1905** I, 113); A. Heiduschka u. G. Quincke (*Arch. Pharm.* **245**, 458; *C.-B.* **1907** II, 1869). — 7. *Im Essig* (Wertbestimmung der verschiedenen Essige): Vgl. besonders: Riegel (*Arch. Pharm.* [2] **55**, 167; *J. B.* **1847/48**, 986); A. Bechert (*Arch. Pharm.* [2] **61**, 158; *J. B.* **1850**, 611); H. Fleck (*Polyt. C.-B.* **1855**, 1023; *Arch. Pharm.* [2] **85**, 193; *J. B.* **1856**, 754); P. Bronner (*Dingl.* **162**, 290; *J. B.* **1861**, 871; *C.-B.* **1862**, 43); J. J. Pohl (*Dingl.* **163**, 365; *J. B.* **1862**, 626); Jaillard (*J. Pharm.* [3] **46**, 419; *Chem. N.* **11**, 86; *J. B.* **1864**, 733); Fr. Rüdorff (*Ber.* **3**, 390; *Pogg.* **140**, 419; *Dingl.* **196**, 545; *Z. Chem.* [2] **6**, 632; *J. B.* **1870**, 936); O. Hehner (*Pharm. J. Trans.* [3] **7**, 391; *J. B.* **1876**, 1010); L. Goldschmidt (*Arch. Pharm.* [3] **10**, 414; *J. B.* **1877**, 1080); C. Jehn (*Ber.* **10**, 2108; *J. B.* **1877**, 1080); H. Vohl (*Ber.* **10**, 1807; *J. B.* **1877**, 1080); Bardy (*Monit. scient.* [3] **9**, 900; *J. B.* **1879**, 596); H. Weigmann (*Repert. anal. Chem.* **1886**, 402; *J. B.* **1886**, 1986, 2137); B. F. Davenport (*Chem. N.* **56**, 3; *J. B.* **1887**, 2446, 2496); H. Eckenroth (*Pharm. Ztg.* **34**, 14; *C.-B.* **1889** I, 174); B. Proskauer (*Pharm. C.-H.* **30**, (1889) 675; *C.-B.* **1890** I, 132); G. Dragendorff (*Rev. intern. falsif.* **3**, 208; *C.-B.* **1890** II, 492); J. van der Berghe (*Rev. intern. falsif.* **4**, 3; *C.-B.* **1890** II, 634); M. Mansfeld (*Ref. intern. falsif.* **4**, 40; *C.-B.* **1890** II, 889); Balzer (*Rev. intern. falsif.* **4**, 58; *C.-B.* **1890** II, 1016); B. Fischer, A. Sartori u. G. Runschke (*Rev. intern. falsif.* **4**, (1890) 93; *C.-B.* **1891** I, 340); Ch. E. Cassal (*Rev. intern. falsif.* **4**, 147; *C.-B.* **1891** I. 935); O. Hehner (*Analyst* **16**, 81; *C.-B.* **1891** I, 1020); F. Coreil (*J. Pharm. Chim.* [5] **23**, 444; *C.-B.* **1891** I, 1083); W. J. Sykes (*Analyst*

16, 83; *C.-B.* **1891** I, 1083); A. H. Allen u. C. G. Moor (*Analyst* **18**, 180, 240; *C.-B.* **1893** II, 599, 1010); E. Silva (*Staz. sperim. agrar. ital.* **25**, 89; *C.-B.* **1894** I, 247); Bersch (*Forschungsber. Lebensm.* **1**, 357; *C.-B.* **1894** II, 486); Bilteryst (*Rev. intern. falsif.* **94**, 151; *Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **8**, 175; *Viertelj. Chem. Nahr.* **9**, 425; *C.-B.* **1895** I, 401); Colard (*Z. Nahrungsm. Hyg.* **8**, 174; *Viertelj. Chem. Nahr.* **9**, 425; *C.-B.* **1895** I, 401); L. Guillot (*J. Pharm. Chim.* [6] **1**, 297; *C.-B.* **1895** I, 799); K. Farnsteiner (*Forschungsber. Lebensm.* **3**, 54; *C.-B.* **1896** I, 878; *Z. Unters. Nahr-Genußm.* **2**, 198; *C.-B.* **1899** I, 710); Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **122**, 619; *C.-B.* **1896** I, 874); Tretzel (*Forschungsber. Lebensm.* **3**, 186; *C.-B.* **1896** II, 505); L. Erckmann (*Chem. Ztg.* **22**, 673; *C.-B.* **1898** II, 651); E. Hintz (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **2**, (1898) 132; *C.-B.* **1899** I, 534); Verband Deutscher Essigfabrikanten (*D. Essigind.* **4**, 50; *C.-B.* **1900** I, 735); R. Kayser (*Z. öffentl. Chem.* **6**, (1900) 493; *C.-B.* **1901** I, 226); A. L. Frobenius (*Chem. Ztg.* **25**, 475; *C.-B.* **1901** II, 66); P. W. Squire u. C. M. Caines (*Pharm. J.* [4] **15**, 413; *C.-B.* **1902** II, 1434); C. A. Browne jr. (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, 16; *C.-B.* **1903** I, 674); G. Popp (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **6**, 952; *C.-B.* **1903** II, 1386); P. Köpcke (*Pharm. C.-H.* **46**, 84; *C.-B.* **1905** I, 631); A. Froehner (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **9**, 361; *C.-B.* **1905** I, 1280); W. Fresenius (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **10**, 121; *C.-B.* **1905** II, 793); A. Jonscher (*Z. öffentl. Chem.* **11**, (1905) 467; *C.-B.* **1906** I, 606); W. Henneberg (*D. Essigind.* **9**, (1905) 393, 403, 410; *C.-B.* **1906** I, 613); E. Schmidt (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **11**, 386; *Z. angew. Chem.* **19**, 1610; *C.-B.* **1906** I, 1677; II, 1531); F. D. Ratcliff (*Analyst* **32**, 85; *C.-B.* **1907** I, 1448); A. E. Vinson (*D. Essigind.* **11**, 216, 223; *C.-B.* **1907** II, 553); H. C. Gore (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 759; *C.-B.* **1907** II, 751); Th. W. Fresenius (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **14**, 199; *C.-B.* **1907** II, 1123); H. Lührig (*Pharm. C.-H.* **48**, 863; *C.-B.* **1907** II, 1761). S. a. *Dingl.* **257**, 14; *J. B.* **1885**, 1958. — 8. *Von Mineralsäuren im Essig*: Vgl. besonders: G. Witz (*Dingl.* **214**, 312; *J. B.* **1874**, 1008); J. C. Thresh (*Pharm. J. Trans.* [3] **6**, 1; *J. B.* **1875**, 967); A. Casali (*Gazz. chim. ital.* **10**, 475; *Ber.* **13**, 2439; *J. B.* **1880**, 1353); B. Kohnstein (*Dingl.* **258**, 128; *J. B.* **1885**, 1958); A. Hilger (*Arch. Hyg.* **8**, 448; *Ber.* **22**, *Ref.* 352; *C.-B.* **1889** I, 231); P. Schidrowitz (*Analyst* **28**, 233; *C.-B.* **1903** II, 742); C. Rossi (*Ind. Chim.* **6**, 253; *C.-B.* **1904** II, 1165). — 9. *Neben anderen organischen Stoffen*: W. Wiley (*Am. Chem. J.* **7**, 417; *Chem. N.* **54**, 34; *Monit. scient.* [3] **16**, 1143; *Ber.* **19**, *Ref.* 798; *J. B.* **1886**, 1966). — 10. *Neben Ameisensäure*: D. S. Macnair (*Chem. N.* **55**, 229; *Ber.* **20**, *Ref.* 483; *J. B.* **1887**, 2445). — 11. *In höheren Fettsäuren*: E. Duclaux (*Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, 542; *J. B.* **1886**, 1965). — 12. *Bestimmung von Propion- und Buttersäure in Essigsäure*: M. Muspratt (*J. Soc. Chem. Ind.* **19**, 204; *C.-B.* **1900** I, 1039). — 13. *Von Weinsäure im Essig*: A. Jolles (*Z. Nahrungsm. Hyg.* **3**, 185; *C.-B.* **1889** II, 944). — Extraktbestimmungen im Essig: K. Windisch u. P. Schmidt (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **15**, 269; *C.-B.* **1908** I, 1497). — Apparat zur schnellen Best. von Säure und A. im Essig: H. Frings jr. (*D. Essigind.* **9**, (1905) Nr. 25; **12**, 265, 273; *C.-B.* **1908** II, 1122).

γ) *Trennungen.* — 1. *Von Ameisensäure*: S. Holzmann (*Arch. Pharm.* **236**, 409; *C.-B.* **1898** II, 755). — 2. *Von Isovaleriansäure*: A. C. Chapman (*Analyst* **24**, 144; *C.-B.* **1899** I, 1298).

b) *Der Acetate.* α) *Nachweis.* — *Allgemeines*: Stanley R. Benedict (*Am. Chem. J.* **32**, (1904) 480; *C.-B.* **1905** I, 122).

β) *Bestimmung.* — 1. *Durch Dest. mit H_2SO_4*: J. H. Gladstone (*Chem. Gaz.* **1854**, 398; *J. prakt. Chem.* **64**, 442; *Pharm. C.-B.* **1855**, 45; *J. B.* **1854**, 726). — 2. *Mit H_3PO_4*: Fresenius (*Z. anal. Chem.* **5**, 315; *J. B.* **1866**, 818). — 3. *Volumetrische*: R. Duchemin u. G. Criquebeuf (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **24**, 1216; *C.-B.* **1907** I, 1601). Best. der $CH_3.CO_2H$ in Acetaten mittels direkter Titration: A. Sonnenschein (*Chem. Ztg.* **11**, 591; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 483). — 4. *Gehaltsbestimmung von Salzen*: Des Na: L. Ullrich (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1207; *C.-B.* **1906** I, 198). — Des Ca: R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **13**, 153; **14**, 172; *J. B.* **1874**, 1009; **1875**, 967); A. A. Blair (*Am. Chem. J.* **7**, 26; *Ber.* **18**, *Ref.* 415; *J. B.* **1885**, 1928); Allen (*Commercial Analysis*); H. Phillips (*Chem. N.* **53**, 181; *Ber.* **19**, *Ref.* 363; *J. B.* **1886**, 1965); A. G. Stillwell (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 305; *C.-B.* **1904** I, 1671); W. M. Grosvenor jr. (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 530, 742; *C.-B.* **1904** II, 734). — Des Pb: H. Seward (*Chem. N.* **29**, 66; *J. B.* **1874**, 1009); R. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **13**, 30; *J. B.* **1874**, 1009). — 6. Quantitative Best. der $CH_3.CO_2H$ *in den Acetaten des Handels und Trennung* der $CH_3.CO_2H$ von Propion-, Butter- und Weinsäure: K. R. Haberland (*Z. anal. Chem.* **38**, 217; *C.-B.* **1899** II, 155); J. Schütz (*Z. anal. Chem.* **39**, 17; *C.-B.* **1900** I, 519). — Trennungen mit Alkaliacetaten: H. Brearley (*Chem. N.* **75**, 13, 253; **76**, 49, 165, 175, 210, 222; *C.-B.* **1897** I, 335; II, 72, 531, 911, 983, 1158, 1159).

VII. Oxalate.

A. *Vorkommen.* — Im Pflanzenreiche, besonders als CaC_2O_4, weit verbreitet. Näheres s. bei den einzelnen Salzen. — Fehlen von Oxalaten in jungen Frühjahrsblättern und bei einigen phanerogamen Parasiten: C. WEHMER (*Landw. Vers.-Stat.* **40**, 109; *C.-B.* **1892** I, 318).

B. *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Auflösen von Metallen in der wss. Lsg. der Säure. Lösungsgeschwindigkeit des Mg: N. KAJANDER (*Ber.* **13**, 2387; *J. B.* **1880**, 11). Wss. $H_2C_2O_4$ greift Al bei 100° an, MATHIEU-PLESSY (*Compt. rend.* **97**, 1033; *J. B.* **1883**, 1045); löst von Sn auch in der Wärme kaum eine Spur. S. HAUSMANN u. J. LÖWENTHAL (*Ann.* **89**, 104; *J. prakt. Chem.* **61**, 183; *Pharm. C.-B.* **1854**, 69; *J. B.* **1853**, 408). — 2. Durch Neutralisation l. Basen mit der wss. Lsg. der Säure. — 3. Durch Einw. der wss. oder alkoh. Lsg. der Säure auf Karbonate. Die Lsg. der entwässerten $H_2C_2O_4$ in abs. A. zers. K_2CO_3 oder $CaCO_3$ nicht, wohl aber $BaCO_3$, $SrCO_3$ und $MgCO_3$. PELOUZE (*Ann.* **33**, (1840) 182). — 4. Durch Wechselzers. von $H_2C_2O_4$ oder l. Oxalaten mit anderen Salzen. SOUCHAY u. LENSSEN (*Ann.* **99**, 31; **100**, 308; *J. prakt. Chem.* **70**, 56, 356; *C.-B.* **1856**, 641; *J. B.* **1856**, 446 u. 449; *Ann.* **102**, 35, 41; **103**, 308; *J. prakt. Chem.* **71**, 295; **73**, 42; *C.-B.* **1857**, 519, 923; *J. B.* **1857**, 289; *Ann.* **105**, 245; *J. prakt. Chem.* **74**, 167; *C.-B.* **1858**, 289; *Chem. Gaz.* **1858**, 264; *J. B.* **1858**, 243); W. R. NICHOLS (*Chem. N.* **22**, 14; *Z. Chem.* [2] **6**, 532; *C.-B.* **1870**, 546; *Viertelj. prakt. Pharm.* **19**, 556; *J. B.* **1870**, 644). $H_2C_2O_4$ ist eine der stärksten Säuren und übertrifft in ihrer Affinität zu gewissen Basen, wie zu CaO, selbst die stärksten Mineralsäuren. Bei der Dest. von NaCl mit wss. $H_2C_2O_4$ geht viel HCl über. BERTHOLET (*Stat. chim.* **1**, 271). Trockenes NaCl oder $CaCl_2$ im innigen Gemische mit $H_2C_2O_4,2H_2O$ entwickelt beim Erhitzen sämtlichen HCl, sodaß nach dem Glühen Na_2CO_3 oder $CaCO_3$ zurückbleibt. A. TH. WOOD (*Phil. Mag. J.* **5**, (1834) 445). Vgl. KOBELL (*J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 379). $H_2C_2O_4$ zers. wss. Lsgg. von NaCl oder $NaNO_3$ unter B. von $NaHC_2O_4$. DÖBEREINER (*J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 317). Die Lsg. von entwässerter $H_2C_2O_4$ in abs. A. fällt in abs. A. gel. Calciumnitrat. PELOUZE. Nach dem Auflösen gleicher Äqu. $H_2C_2O_4$ und KCl, NaCl oder NH_4Cl in h. W. bilden sich bei dem Abkühlen Salze vom Typus $MHC_2O_4,H_2C_2O_4$, deren Menge je nach der Konz. veränderlich ist. ANDERSON (*Chem. Soc. Quart. J.* **1**, (1849) 231; *J. B.* **1847/48**, 499). Bei der Mischung gleicher Mengen der gesättigten Lsgg. von $H_2C_2O_4$ und $BaCl_2$ entsteht zuerst keine Trübung; nach etwa einer Minute aber beginnen sich reichlich Kristalle von $Ba(HC_2O_4)_2$ zu bilden. Beim Vermischen konz. Lsgg. von $H_2C_2O_4$ und $SrCl_2$ scheiden sich sogleich Kristalle aus, deren Gehalt an Sr zwischen dem des sauren und normalen Salzes liegt. Auf ähnlichem Wege geben $CaCl_2$ und $MgCl_2$ nur die normalen Salze. CLAPTON (*Chem. Soc. Quart. J.* **5**, 223; *J. prakt. Chem.* **57**, 369; *J. B.* **1852**, 462; *Pharm. C.-B.* **1853**, 220). $H_2C_2O_4$ zers. $CaFl_2$, ferner die Phosphate von Zn, Fe, Cu und Ag, die Arsenate von Fe, Cu und Ag, FeS und MnS, sowie die meisten Chromate. Sie entzieht fein gepulvertem Glas schnell, unter Ausscheidung von SiO_2, Alkali und Kalk. J. W. SLATER (*Chem. Gaz.* **1856**, 130; *J. prakt. Chem.* **68**, 250; *J. B.* **1856**, 445). — 5. Aus CO_2 und Alkalihydriden. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **140**, 1209; *C.-B.* **1905** II, 29). — 6. Durch Erhitzen von Formiaten im Hg- oder S-Bade. V. MERZ u. W. WEITH (*Ber.* **15**, 1507; *J. B.* **1882**, 819). Das Verf. wird dadurch verbessert, daß man den Alkaliformiaten vor dem Erhitzen Karbonate beimischt, da hierdurch, und zwar schon bei 360°, eine glatte Überführung der Formiate in Oxalate erreicht wird. Es ist anzunehmen, daß sich das $H.C_2ONa$ in Na_2CO_3, CO und H zers.; das CO lagert sich sodann an das gebildete bzw. zugesetzte Karbonat unter B. von Oxalat an. Durch den Zusatz von Karbonat wird die Ausbeute auf die ber. Menge erhöht. M. GOLDSCHMIDT (*D. R.-P.* 111078 (1897); *C.-B.* **1900** II, 549). Die zu erhitzenden Formiate werden mit Alkalioxalaten vermischt. Hierdurch wird, ebenso wie durch Zusatz von Na_2CO_3, die stürmische Zers. der Formiate vermieden; die Ausbeute an Oxalat ist aber noch gleichmäßiger und höher, und es fällt der Nebenbetrieb der Sodarückgewinnung fort. ELEKTROCHEM. WERKE (*D. R.-P.* 144150 (1902); *C.-B.* **1903** II, 777). Man kann die Darst. glatt mit fast ber. Ausbeute durchführen, wenn man die Rk. bei Ggw. einer verhältnismäßig sehr geringen Menge (ungefähr 1 %) von Alkali ausführt. Das Formiat wird hierbei schnell in

dünnfl. Zustand versetzt, und es findet anscheinend auch eine katalytische Wrkg. des Alkalis statt, denn beim Erhitzen eines Gemisches von 10 kg $H.CO_2Na$ mit 100 g NaOH beginnt die Entw. von H schon bei 290°; es tritt ein allmähliches Festwerden ein, und bei 360° enthält das Gefäß technisch reines Oxalat von poröser Form und weißer Farbe. Als Ersatz für NaOH können auch Alkaliperoxyd, -plumbat, -amid, -alkoholat und phenolat verwendet werden. R. Koepp & Co. (*D. R.-P.* 161512 (1903); *C.-B.* **1905** II, 367). — Gewinnung von Alkalioxalaten: J. Dale (*Engl. P.* 2137 (1872); *Ber.* **7**, (1874) 192). — Darst. von Salzen organischer Basen: O. Anselmino (*Ber. d. Pharm. Ges.* **13**, (1904) 494; **15**, (1905) 422; *C.-B.* **1904** I, 505; **1906** I, 753).

C. *Allgemeine physikalische Eigenschaften.* — Die meisten Oxalate kristallisieren. Kristallographische Unterss.: Rammelsberg (*Pogg.* **93**, 24; *J. B.* **1854**, 388; *Pogg.* **95**, 177: *J. prakt. Chem.* **65**, 377; *J. B.* **1855**, 463); Marignac (*Rech. sur les formes crist. de quelques composés chim., Genève* **1855**, 77; *J. B.* **1855**, 463); G. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, 65, 141; *C.-B.* **1900** II, 839, 843). — D. der festen Salze: F. W. Clarke (*Ber.* **12**, 1398; *J. B.* **1879**, 30). — Bildungswärme: Favre u. Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 44; **37**, 406; *Arch. phys. nat.* **23**, 313, 385, 386; *Ann.* **88**, 155; *J. B.* **1853**, 14); J. Thomsen (*Pogg.* **140**, 497, 505, 530; *J. B.* **1870**, 118, 119, 122, 126; *Pogg.* **143**, 354, 497; *J. B.* **1871**, 106); Th. Andrews (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 432; *J. B.* **1870**, 130); Berthelot (*Compt. rend.* **73**, 1105, 1162, 1215; **94**, 1672; *J. B.* **1871**, 111; **1882**, 132); G. Massol (*Compt. rend.* **110**, 793; *C.-B.* **1890** I, 897). — Lösungswärme: Favre u. Silbermann (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36**, 44; **37**, 406; *J. B.* **1853**, 12); J. Thomsen (*Ber.* **6**, 710; *J. B.* **1873**, 68); Berthelot (*Compt. rend.* **77**, 24; *C.-B.* **1873**, 603; *J. B.* **1873**, 77).

Die meisten normalen Oxalate lösen sich nicht in W., wenige in wss. Lsgg. von $H_2C_2O_4$ und NH_4Cl, alle in verd. HNO_3, jedoch schwieriger als die anderen in W. ll. Salze organischen Säuren. — Löslichkeit in Wasser: Nichols (*Chem. N.* **22**, 244; *Viertelj. prakt. Pharm.* **19**, 559; *C.-B.* **1870**, 674; *J. B.* **1870**, 645). Löslichkeit einiger Oxalate bei 18°: F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **50**, (1904) 355; **64**, 129; *C.-B.* **1905** I, 200; **1908** II, 1665). Löslickeit der sauren Oxalate von Li, Na, K und Cäsium: H. W. Foote u. J. A. Andrew (*Am. Chem. J.* **34**, 153; *C.-B.* **1905** II, 1085). Löslichkeit der Erdalkalisalze in Essigsäure: W. Herz u. G. Muss (*Ber.* **36**, (1903) 3715; *C.-B.* **1904** I, 15). — D. der Salze in Lsg.: B. Franz (*J. prakt. Chem.* [2] **5**, 274; *C.-B.* **1872**, 362, 380; *J. B.* **1872**, 51). — Kapillarität der Lsgg.: J. Traube (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 177; *J. B.* **1885**, 80). — Leitfähigkeit: R. Lenz (*Mém. Acad. Pétersb.* [5] **26**, Nr. 3; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, 710; *J. B.* **1878**, 142). Äqu. Leitfähigkeit der komplexen Oxalate: Rosenheim (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 17).

D. *Chemisches Verhalten.* a) *Elektrolyse.* — Bei der Elektrolyse einer Lsg. von $K_2C_2O_4$ entwickelt sich an der Anode Kohlendioxyd. Martens (*Instit.* **21**, 117; *J. B.* **1853**, 407). $K_2C_2O_4$ liefert an der Anode CO_2, später auch O; ein Gemenge von $K_2C_2O_4$ und KOH zuerst O, später auch Kohlendioxyd. E. A. Bourgoin (*Bull. soc. chim.* [2] **10**, 3; *Compt. rend.* **67**, 97; *Ann. Chim. Phys.* [4] **14**, (1868) 157; *J. B.* **1867**, 385). Die wss. Lsgg. der Salze liefern an der Kathode H, an der Anode entweder CO_2 allein oder CO_2 und O. Durch Verstärkung des Stroms vermehrt sich der Gehalt an O; durch Vergrößerung der Oberfläche der Anode, Verstärkung der Salz-Lsg. und Erhöhung der Temp. vermindert sich die Menge des O und vermehrt sich die des Kohlendioxyds. N. Bunge (*Ber.* **9**, 78; *J. B.* **1876**, 523). Bei der Elektrolyse von $K_2C_2O_4$ wird $H_2C_2O_4$ an der Anode vollständig zu CO_2 und H_2O verbrannt. H. Jahn (*Wied. Ann.* **37**, 408; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 471). Die Zers. geht nach 1. $H_2C_2O_4 = (CO_2)_2 + H_2$; 2. $(CO_2)_2 + H_2O = H_2C_2O_4 + O$; 3. $(CO_2)_2 = 2CO_2$; 4. $H_2C_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O$ vor sich. Die Stromintensität ist ohne Einfluß auf die Zus. der Endprodd.; mit wechselnder Verd. der Lsg. steigt die B. von Sauerstoff. J. Petersen (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1897**, 397; *C.-B.* **1897** II, 519). — Über die Ursache des Auftretens der grünen Farbe bei der Elektrolyse von Kobaltoxalaten: F. Kehrmann u. N. Pickersgill (*Ber.* **24**, 2324; *C.-B.* **1891** II, 525).

b) *Verhalten beim Erhitzen.* — Bei Luftabschluß gelinde geglüht, zerfallen die trocknen normalen Oxalate der Alkalien in CO und Alkalikarbonat, die der alkalischen Erden und Schwermetalle, welche den O fester gebunden enthalten (wie MnC_2O_2), in ein Gemenge von gleichen Teilen CO und CO_2 unter B. des entsprechenden Oxyds; die vieler anderen Schwermetalle in CO_2 unter B.

des Metalls; beim PbC_2O_4 erfolgt unter Entw. von 3 Vol. CO_2 auf 1 Vol. CO z. T. Reduktion. Nach: $2K_2C_2O_4 = 2CO + 2K_2CO_3$. — $2MgC_2O_4 = 4CO_2 + 2MgO$. — $2CuC_2O_4 = 4CO_2 + 2Cu$. — $2PbC_2O_4 = CO + 3CO_2 + 2PbO$. Die Oxalate von Hg, Ag und Pt verpuffen bei dieser Zers. schwach. Die Oxalate hinterlassen beim Erhitzen unter Luftabschluß keine oder nur höchst wenig Kohle, und unterscheiden sich hierdurch von den übrigen Salzen der organischen Säuren. Die sehr geringe Menge von Kohle, welche die Erd- und Alkalioxalate öfters geben, wodurch der Rückstand grau gefärbt, oder wodurch wenigstens während des Glühens eine schnell vorübergehende Grau- oder Braunfärbung bewirkt wird, leitet BERZELIUS (*Lehrb.*) von organischen Verunreinigungen, H. ROSE (*Pogg.* **9**, (1827) 26) davon her, daß etwa noch vorhandenes W. zers. werde. Letzteres müßte aber den umgekehrten Erfolg haben, da dann noch der O des H_2O zur Verbrennung des C beiträgt. GMELIN (*Handb. Chem. 4. Aufl., Heidelberg* 1848, IV, 827). — Wasserfreies KHC_2O_4 zerfällt beim Erhitzen auf 260° nach: $2KHC_2O_4 = K_2C_2O_4 + CO_2 + H.CO_2H = K_2C_2O_4 + CO_2 + CO + H_2O$. G. WISBAR (*Ann.* **262**, 219; *Ber.* **24**, *Ref.* 309; *C.-B.* **1891** I, 783). — CaC_2O_4 wird beim Verbrennen grau und liefert immer etwas C und CO_2, allerdings nur sehr wenig. Es zers. sich in der Hauptsache zu $CaCO_3$ und CO. $Na_2C_2O_4$ und BaC_2O_4 zers. sich nach: $7Na_2C_2O_4 = 7Na_2CO_3 + 3CO + 2CO_2 + 2C$ und: $8BaC_2O_4 = 8BaCO_3 + 6CO + CO_2 + C$. MgC_2O_4 gibt nach: $MgC_2O_4 = MgO + CO + CO_2$ genau gleiche Vol. CO_2 und CO, aber keinen C; die meisten anderen Oxalate liefern merkliche Mengen von CO_2 und Kohle. A. SCOTT (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 156; *C.-B.* **1904** II, 420).

c) *Sonstiges chemisches Verhalten.* — Untersuchungen über die Beständigkeit der Doppelsalz-Lsgg.: F. RÜDORFF (*Ber.* **21**, 4, 1882, 3044; *J. B.* **1888** I, 247). — Oxalate seltener Erden: B. W. GERLAND (*Chem. N.* **38**, 136; *J. B.* **1878**, 263). — Vergleichende Unterss. über die Oxalate der seltenen Erden: B. BRAUNER (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 191, 67; *C.-B.* **1898** I, 918; *J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 951; *C.-B.* **1899** I, 408, 822). — Oxalate organischer Basen: O. ANSELMINO. — Durch Belichtung gehen gel. Oxalate allmählich in Karbonate über. T. P. BLUNT (*Analyst* **5**, 79; *J. B.* **1880**, 1138). — Gemische von $K_3Fe(CN)_6$ und Oxalaten zers. sich in Lsg. schnell im Lichte. J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, 340; *Monatsh.* **6**, 495; *J. B.* **1885**, 347). — In den Oxalaten zeigen sich viele Zerss. der $H_2C_2O_4$ selbst. GMELIN. Die Oxalate haben nicht die gleiche Zersetzlichkeit wie die freie Säure. C. WEHMER.

Br wirkt auf eine etwas überschüssiges Alkali enthaltende wss. Lsg. von $K_2C_2O_4$ oder $Na_2C_2O_4$ bei gewöhnlicher Temp. nicht ein, aber bei 40° bis 50° unter reichlicher Entw. von reinem CO_2 und B. von Bromid nach: $K_2C_2O_4 + 2Br = 2CO_2 + 2KBr$. CAHOURS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **19**, 486; *J. prakt. Chem.* **41**, (1847) 61). — S wirkt auf Alkalioxalate, gleichgültig ob sauer oder normal, in sd. Lsg. nicht. J. B. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 511; *C.-B.* **1892** II, 454). — K zers. mehrere trockene Oxalate unter lebhafter Explosion. — Die wss. Lsgg. werden durch Platinmohr in Karbonate verwandelt. DÖBEREINER (*Ann.* **14**, (1835) 14). — Anlagerung von Kristallfluorwasserstoff an saure Oxalate: R. WEINLAND u. H. W. STILLE (*Verh. Ges. Naturf.* **1902** II, 1. Hälfte, 87; *C.-B.* **1903** II, 826; *Ann.* **328**, 149; *C.-B.* **1903** II, 987). — Die Oxalate der Alkalien, von Ba und Pb absorbieren im wasserhaltigen Zustande HCl sehr schnell. J. W. THOMAS (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 214). — Konz. H_2SO_4 entwickelt beim Erhitzen gleiche Vol. von CO und Kohlendioxyd. DÖBEREINER. — $SOCl_2$ spaltet ebenso. CH. MOUREU (*Compt. rend.* **119**, 337; *Ber.* **27**, *Ref.* 624; *C.-B.* **1894** II, 510; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1066; *Ber.* **28**, *Ref.* 226; *C.-B.* **1895** I, 140). — Vanadinsäure löst sich in Alkalioxalaten mit gelber Farbe, die auf Zusatz von $CH_3.CO_2H$ in Blau übergeht. Auf Zusatz von A. kann beim Kochen mit $K_2C_2O_4$

und $CH_3.CO_2H$ das gesamte Vd (zum Unterschiede von H_3PO_4 und H_3AsO_4) ausgeschieden werden. W. HALBERSTADT (*Z. anal. Chem.* **22**, 1; *Chem. N.* **47**, 101; *J. B.* **1883**, 1578). — PN_2H gibt mit Oxalaten in der Hitze M_2HPO_4 und Cyan. R. VIDAL (*Monit. scient.* [4] **11**, (1897) II, 571; *C.-B.* **1897** II, 517). — KHC_2O_4 zerfällt beim Erhitzen mit KOH in H und K_2CO_3. PELIGOT (*Ann. Chim. Phys.* **73**, (1840) 133). GMELIN. — Wasserfreie normale Oxalate liefern beim Erhitzen mit BaO neben CO Bariumkarbonat. PELOUZE u. MILLON (*Ann.* **33**, (1840) 182). — KHC_2O_4 zerfällt beim Erhitzen mit $Ba(OH)_2$ in H, $BaCO_3$ und K_2CO_3. DUMAS u. STAS (*Ann. Chim. Phys.* **73**, (1840) 123); PELOUZE u. MILLON. — Die wss. Lsg. der Oxalate fällt, falls nicht eine starke Mineralsäure in bedeutendem Überschusse vorhanden ist, die Lsgg. aller Ca-Salze, selbst von $CaSO_4$, unter B. eines in Lsg. von $CH_3.CO_2H$ oder NH_4Cl unl. Nd. — Die Wirkungsweise der Alkalisulfate auf Erdalkalioxalate ist verschieden. Während CaC_2O_4 von K_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. fast gar nicht und von Na_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ nur ganz schwach angegriffen wird, erleidet BaC_2O_4 eine ziemlich starke Zers. Der Zersetzungsgrad beim SrC_2O_4 liegt zwischen den beiden extremen Werten des Ca- und Ba-Salzes. Die Affinität der Erdalkalien zu $H_2C_2O_4$ fällt, diejenige zu H_2SO_4 steigt also mit wachsendem At.-Gew. H. CANTONI (*Arch. phys. nat.* [4] **21**, 368; *C.-B.* **1906** II, 419). — Reziproke Zers. von Oxalaten und Karbonaten: LUNGE u. SMITH (*Ber.* **10**, 1275, 1603; *J. Chem. Soc.* **32**, 245; *J. B.* **1877**, 670). — Mitreißen löslicher Oxalate durch Oxalate der seltenen Erden: G. P. BAXTER u. H. W. DAUDT (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 563; *C.-B.* **1907** I, 1668). — Oxalate scheiden am Sonnenlichte aus wss. Lsgg. von $PtCl_2$ und $AuCl_3$ Metall aus. DÖBEREINER (*Schw.* **62**, (1831) 94). — $CH_3.COCl$ liefert mit $H_2C_2O_4$ neben HCl nur $(CH_3.CO)_2O$ und ein Gemenge von CO und Kohlendioxyd. W. HEINTZ (*Pogg.* **108**, 70; *Z. ges. Naturw.* **14**, 286; *Ber. Berl. Akad.* **1859**, 407; *J. prakt. Chem.* **78**, 149; *C.-B.* **1859**, 676; *Répert. Chim. appl.* **2**, 29; *J. B.* **1859**, 279).

E. *Physiologische Wirkung.* — Wrkg. auf den tierischen Organismus: R. KOCH (*Arch. exp. Path.* **14**, 153; *J. B.* **1881**, 1065). — Oxalate greifen niedere Pilze nicht an; für chlorophyllführende Gewächse, sowie für alle tierische Lebewesen sind l. Oxalate giftig, doch nimmt diese Giftwirkung bei fortschreitender Verd. schnell ab. O. LÖW (*Münch. Med. Wchschr.* **39**, 370; *C.-B.* **1892** II, 879). — Die Alkalioxalate verwandeln sich unter dem Einflusse von etwas Ferment (Bierhefe, Emulsin-Lsg., faulender tierischer Schleim) bei mäßig warmer Temp. in Karbonate. BUCHNER JR. (*Ann.* **78**, 203; *Repert.* [3] **8**, 1; *J. prakt. Chem.* **52**, 473; *Instit.* **19**, 149; *J. B.* **1851**, 376).

F. *Konstitution.* — Übersicht über die Formeln der Oxalate: O. B. KÜHN (*Arch. Pharm.* [2] **104**, 257; *J. B.* **1859**, 242). — $H_2C_2O_4$ bildet drei Reihen von Salzen: 1. *Sekundäre, normale, neutrale Salze,* $Me^I{}_2C_2O_4$; 2. *Primäre, saure Salze,* $Me^IHC_2O_4$; 3. *Vierfachsaure, übersaure Salze* $Me^I{}_2C_2O_4,3H_2C_2O_4$. Daneben existieren einige basische Salze und große Reihen von Doppel- und komplexen Salzen. — Der Oxalsäurerest hat ausgeprägte komplexbildende Eigenschaften; es sind bereits etwa 300 Verbb. solcher Art bekannt. Die B. der Oxalatosalze folgt denselben Gesetzmäßigkeiten wie die der anderen Verbb. höherer Ordnung. Der Oxalsäurerest hat die Fähigkeit, zwei Koordinationsstellen zu besetzen, doch braucht dies nicht immer der Fall zu sein, sondern er kann unter Umständen auch nur eine Koordinationsstelle einnehmen. Dies ist wahrscheinlich in verschiedenen Oxalatosalzen vierwertiger Metalle, z. B. in $Zr(OCOCOONH_4)_4$, $Th(OCOCOOK)_4$, $U(OCOCOOK)_4$, der Fall. Unter den zahlreichen Oxalatosalzen befinden sich einige Typen, die außerordentlich häufig wieder-

kehren. Bei zweiwertigen Elementen ist es der Typus $\left[\begin{matrix} OCO & & OCO \\ | & Me & | \\ OCO & & OCO \end{matrix}\right]R_2$.
Beispiele (R = Li, Na, K oder NH_4): $Mn(C_2O_4)_2R_2$; $Fe(C_2O_4)_2R_2$; $Co(C_2O_4)_2R_2$; $Ni(C_2O_4)_2R_2$; $Pd(C_2O_4)_2R_2$; $Pt(C_2O_4)_2R_2$; $Cu(C_2O_4)_2R_2$; $Be(C_2O_4)_2R_2$; $Mg(C_2O_4)_2R_2$; $Zn(C_2O_4)_2R_2$; $Cd(C_2O_4)_2R_2$; $Hg(C_2O_4)_2R_2$; $Sn(C_2O_4)R_2$; $Pb(C_2O_4)_2R_2$. Bei den dreiwertigen Elementen finden sich folgende beiden Haupttypen von Oxalatosalzen: $[Me(C_2O_4)_3]R_3$ und $[Me(C_2O_4)_2]R$. Beispiele (R = Na, K oder NH_4): a) Verbb. $[Me(C_2O_4)_3]R_3$: $Vd(C_2O_4)_3R_3$; $Cr(C_2O_4)_3R_3$; $Mn(C_2O_4)_3R_3$; $Fe(C_2O_4)_3R_3$; $Co(C_2O_4)_3R_3$; $Rh(C_2O_4)_3R_3$; $Al(C_2O_4)_3R_3$; $As(C_2O_4)_3R_3$; $Sb(C_2O_4)_3R_3$; $Bi(C_2O_4)_3R_3$. Verglichen mit den Halogenosalzen repräsentieren diese Oxalatosalze die Grenzverbindungen der Form $(MeX_6)R_3$. b) Verbb. $[Me(C_2O_4)_2]R$: $[Sa(C_2O_4)_2]R$; $[Er(C_2O_4)_2]R$; $[Y(C_2O_4)_2]R$; $[Cr(C_2O_4)_2]R$; $[Fe(C_2O_4)_2]R$; $[Al(C_2O_4)_2R$; $[Tl(C_2O_4)_2]R$; $[Sb(C_2O_4)_2]R$; $[Bi(C_2O_4)_2]R$. Rb- und Cs-Salze dieser verschiedenen Oxalatosalztypen sind bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Außerdem können sich Oxalate, Halogenide, Rhodanide, Nitrate, Nitrite, Sulfite usw. in der mannigfaltigsten Weise miteinander zu Komplexsalzen vereinigen; z. B. $\left[Cd_2{}^{Cl_2}_{(C_2O_4)_3}\right]K_4$; $\left[Cd_4{}^{Cl_{10}}_{(C_2O_4)_3}\right](NH_4)_8$; $\left[Hg_2{}^{Cl_6}_{C_2O_4}\right]K_4$; $\left[V_2{}^{O_2}_{(C_2O_4)_3}\right]R_2$; $\left[Mo{}^{O_3}_{(C_2O_4)}\right]R_2$; $[Nb(C_2O_4)_3]R_3$; $\left[Os{}^{O_2}_{(C_2O_4)_2}\right]K_2$; $\left[Os{}^{O_3}_{(C_2O_4)}\right]R_2$; $\left[Pt{}^{(NO_2)_2}_{(C_2O_4)}\right]R_2$; $\left[Cd_2{}^{(C_2O_4)_3}_{(NO_2)_2}\right]K_4$. A. WERNER (*Neuere Ansch. auf dem Gebiet der anorg. Chem.*, *2. Aufl.*, *Braunschweig* **1909**, 125 u. 134).

G. *Nachweis und Bestimmung der Oxalsäure und Oxalate.* a) *Der freien Säure.* α) *Nachweis.* — 1. Mittels der oben angegebenen Rkk. S. a. noch A. LONGI (*Gazz. chim. ital.* **11**, (1881) 506; *Ber.* **15**, (1882) 391); A. GUNN (*Pharm. J. Trans.* **53**, 408; *Ber.* **27**, (1894), *Ref.* 91). — 2. *Mit Kaliumäthylsulfat*: V. CASTELLANA (*Atti dei Linc.* [5] **14**, I, 465; *C.-B.* **1905** I, 1619; *Gazz. chim. ital.* **36**, I, 106; *C.-B.* **1906** I, 1188). — 3. *Im Harn:* E. SALKOWSKI (*Z. physiol. Chem.* **10**, 106; *Ber.* **19**, *Ref.* 560; *J. B.* **1886**, 2005); O. NICKEL (*Z. physiol. Chem.* **11**, 186; *J. B.* **1886**, 1967; *Ber.* **20**, (1887), *Ref.* 657). — — 4. *In Wasserstoffperoxyd*: D. A. ROCHE (*Monit. scient.* [4] **15**, II, 694; *C.-B.* **1901** II, 1279). — 5. *In Pflanzen*: BERTHELOT u. ANDRÉ (*Compt. rend.* **101**, 354; *Ber.* **18**, *Ref.* 584; *J. B.* **1885**, 1805). — 6. *Vorprüfung bei Vergiftungen*: C. BISCHOFF (*Repert. anal. Chem.* **1883**, 308; *J. B.* **1883**, 1605). S. a. D. VITALI (*L'Orosi* **9**, (1886) 361; *C.-B.* **1887**, 125; *J. B.* **1887**, 2485).

β) *Bestimmung.* — 1. Durch Wägung des aus $AuCl_3$ *reduzierten Goldes*: H. ROSE (*Pogg.* **80**, 549; *Ber. Berl. Akad.* **1850**, 358; *J. prakt. Chem.* **51**, 311; *Pharm. C.-B.* **1850**, 733; *J. B.* **1850**, 611). — 2. *Gasometrische*: K. ULSCH (*Chem. Ztg.* **23**, 624; *C.-B.* **1899** II, 537). — 3. *Titrimetrische*: α) Allgemeines: R. T. THOMSON (*Chem. N.* **47**, 184; *J. B.* **1883**, 1517). — β) Mit Barytwasser: F. JEAN u. H. PELLET (*Chem. N.* **35**, 248; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, 204; *J. B.* **1877**, 1080). — γ) Mit $KMnO_4$: L. PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 374; *J. B.* **1858**, 584); A. VERNON HARCOURT (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, 460; *J. B.* **1867**, 24); W. GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **44**, 213; *Z. Chem.* [2] **3**, 719; *J. prakt. Chem.* **103**, 394; *Z. anal. Chem.* **7**, 259; *Bull. soc. chim.* [2] **9**, 200; *J. B.* **1867**, 849); BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **8**, 390; **21**, 58; *J. B.* **1867**, 334; **1874**, 958; *Ann. Suppl.* **6**, 181; *C.-B.* **1868**, 305); N. G. LEISON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **50**, 240; *Chem. N.* **22**, 210; *Z. anal. Chem.* **10**, 342; *J. B.* **1870**, 988); E. REICHARDT (*Arch. Pharm.* [3] **2**, 235; *J. B.* **1873**, 890); M. F. REED (*Am. Chemist* **5**, 358; *J. B.* **1875**, 14); TH. MORAWSKI u. J. STINGL (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 78; *J. B.* **1878**, 275); FR. JONES (*J. Chem. Soc.* [2] **33**, 95; *Chem. N.* **37**, 36; *J. B.* **1878**, 276); S. HOOGEWERFF u. W. A. VAN DORP (*Ber.* **11**, 1206; *J. B.* **1878**, 504); W. LENZ (*Z. anal. Chem.* **24**, 34; *Ber.* **18**, *Ref.* 237; *J. B.* **1885**, 1943); A. LUMIÈRE u. A. SEYEWETZ (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 538; *C.-B.* **1892** II, 453); F. A. GOOCH u. C. A. PETERS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, 461; *C.-B.* **1899** II, 224; *Z. anorg. Chem.* **21**, 185; *C.-B.* **1899** II, 595); R. EHRENFELD (*Z. anorg. Chem.* **33**, 117; *C.-B.* **1903** I, 118); N. SCHILOW (*Ber.* **36**, 2735; *C.-B.* **1903** II, 941); H. WALLAND (*Chem. Ztg.* **27**, 922; *C.-B.* **1903** II, 964); A. SKRABAL (*Z. anorg. Chem.* **42**, 1; *C.-B.* **1904** II, 1601; *Z. Elektrochem.* **11**, 653; **14**, 529; *C.-B.* **1905** II, 1380; **1908** II, 1147); G. P. BAXTER u. J. E. ZANETTI (*Am. Chem. J.* **33**, 500; *C.-B.* **1905** I, 1741). — Haltbarkeit und Konservierung der titrierten Lsg.: B. W. GERLAND (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 25; *C.-B.* **1891** I, 470); T. GIGLI (*Ap. Ztg.* **7**, (1892) 583); W. P. Jo-

RISSEN (*Maandbl. natuurw.* **22**, 100; *C.-B.* **1898** II, 1084; *Z. angew. Chem.* **1899**, 521; *C.-B.* **1899** II, 139); O. SULC (*Z. physik. Chem.* **28**, 719; *C.-B.* **1899** I, 1150); W. P. JORISSEN u. L. TH. REICHER (*Z. physik. Chem.* **31**, 142; *C.-B.* **1900** I, 274; *Z. Farb. Textilchem.* **2**, (1903) 431; *C.-B.* **1904** I, 81; *Handelingen van het zevende Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, Gent,* 27. Sept. 1903; *C.-B.* **1904** I, 359). — 4. *In Wasserstoffperoxyd*: D. A. ROCHE. — 5. *In Nahrungsmitteln*: ALBAHARY (*Compt. rend.* **136**, 1681; *C.-B.* **1903** II, 469). — 6. *In Pflanzen*: BERTHELOT u. ANDRÉ (*Compt. rend.* **101**, 354; *Ber.* **18**, *Ref.* 584; *J. B.* **1885**, 1805; *Bull. soc. chim.* [2] **45**, 115; *J. B.* **1886**, 1966). — 7. *In sauren Rübenblättern*: K. BÜLOW (*J. Landw.* **47**, 369; *C.-B.* **1900** I, 374). — 8. *Im Saturationsschlamm*: K. ANDRLÍK (*Z. Zucker. Böhm.* **25**, 139; *C.-B.* **1901** I, 344). — 9. *Im Harn*: C. NEUBAUER (*Z. anal. Chem.* **8**, 521; *J. B.* **1869**, 978); F. CZAPEK (*Z. anal. Chem.* **21**, 473; *J. B.* **1882**, 1345); F. HAMMERBACHER (*Arch. Physiol.* **33**, 89; *Ber.* **17**, *Ref.* 177; *J. B.* **1884**, 1497); W. MILLS (*Arch. path. Anat.* **99**, 305; *Ber.* **18**, *Ref.* 717; *Z. anal. Chem.* **24**, 476; *J. B.* **1885**, 1993); E. SALKOWSKI (*C.-B. med. Wiss.* **37**, 257; *C.-B.* **1899** I, 1167; *Z. physiol. Chem.* **29**, 437; *C.-B.* **1900** II, 130); W. AUTENRIETH u. H. BARTH (*Z. physiol. Chem.* **35**, 327; *C.-B.* **1902** II, 547); ALBAHARY (*Compt. rend.* **136**, 1681; *C.-B.* **1903** II, 469).

b) *Der Oxalate. Nachweis.* α) *Allgemeines*: A. HILGER (*Z. anal. Chem.* **13**, 133; *Am. Chemist* **5**, 221; *J. B.* **1874**, 955). — β) *Mit Ferrichlorid*: L. ROSENTHALER (*Arch. Pharm.* **241**, 479; *C.-B.* **1903** II, 1025). — γ) *Im Harn*: BEGBIE (*Monthly J. med. sci., March* **1848**; *Schmidts Jahrb. ges. Medizin* **62**, 6; *J. B.* **1849**, 552); WALSHE (*J. Chim. méd.* [3] **5**, 230; *Pharm. C.-B.* **1849**, 461; *J. B.* **1849**, 552); CHEVREUL (*Compt. rend.* **48**, 713, 969; *J. Pharm.* [3] **35**, 334; **36**, 263; *Répert. Chim. appl.* **1**, 345, 376; *Instit.* **27**, 175; *J. B.* **1859**, 278); O. SCHULTZEN (*Arch. Anat.* **1868**, 719; *Z. anal. Chem.* **8**, 521; *C.-B.* **1869**, 559; *J. B.* **1869**, 977); A. B. PRESCOTT (*Chem. N.* **37**, 76; *J. B.* **1878**, 1001).

H. *Verwendung.* — Als Urtitersubstanzen in der analytischen Chemie. a) *Kaliumtetroxalat*: R. ULBRICHT (*Pharm. C.-H.* **26**, 198; *C.-B.* **1885**, 459; *J. B.* **1885**, 1886); A. BORNTRÄGER (*Z. anal. Chem.* **34**, 431; *Ber.* **28**, *Ref.* 863; *C.-B.* **1894** II, 691); DUPRÉ JR. u. A. VON KUPFFER (*Z. angew. Chem.* **15**, 352; *C.-B.* **1902** I, 1175); O. KÜHLING (*Z. angew. Chem.* **16**, 1030; *C.-B.* **1903** II, 1390; *Chem. Ztg.* **28**, 596; *C.-B.* **1904** II, 474); G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **17**, 195; *C.-B.* **1904** I, 1036; *Chem. Ztg.* **28**, 701; *C.-B.* **1904** II, 727). — b) *Normales Natriumoxalat*: S. P. L. SÖRENSEN (*Z. anal. Chem.* **36**, (1897) 639; **42**, (1903) 333; *C.-B.* **1898** I, 138; **1903** II, 636); DUPRÉ JR. u. A. VON KUPFFER; DUPRÉ JR. u. E. MÜLLER (*Z. angew. Chem.* **15**, (1902) 1244; *C.-B.* **1903** I, 195); S. P. L. SÖRENSEN u. A. C. ANDERSEN (*Z. anal. Chem.* **44**, 156; **45**, 217; *C.-B.* **1905** I, 1431; **1906** I, 1629); J. SEBELIEN (*Chem. Ztg.* **29**, 638; *C.-B.* **1905** II, 983); G. LUNGE (*Z. angew. Chem.* **18**, 1520; *C.-B.* **1905** II, 1284). — c) *Manganoxalat*: C. RÜST (*Z. anal. Chem.* **41**, 606; *C.-B.* **1902** II, 1524). — d) *Bleioxalat*: DUPRÉ JR. u. E. MÜLLER. — Benutzung einiger Oxalate in der Analyse: M. A. VON REIS (*Ber.* **14**, 1172; *J. B.* **1881**, 1154). — Best. von K durch neutrale Oxalate: R. H. LOUGHRIDGE (*Am. Chemist* **3**, 369; *J. B.* **1873**, 930); E. PFEIFFER (*Z. anal. Chem.* **24**, 410; *J. B.* **1885**, 1924).

VIII. Tartrate.

A. *Racemate; traubensaure Salze.*

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Neutralisation der gel. Säure mit 1. Basen. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **56**, (1834) 297); PREVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **3**, (1841) 129); FRESENIUS (*Ann.* **41**, (1842) 1). Die Traubensäure scheint gegen salzbildende Basen eine noch stärkere Affinität zu haben als die Rechtsweinsäure. PELOUZE. Aus Traubensäure und den meisten Basen erhält man kristallisierte Salze, von welchen jeder Kristall Traubensäure enthält; nur bei der Darst. des NH_4-Na- und K-Na-Salzes geht eine Spaltung der Säure vor sich, sodaß das rechtsdrehende Salz vom linksdrehenden gesondert kristallisiert. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, 56; *Compt. rend.* **28**, 477; **29**, 297; *Instit.* **17**, 124, 298; *J. B.* **1849**, 307). — 2. Durch Zers. der Karbonate mit der wss. Lsg. der Säure. PELOUZE; BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 299; *Schw.* **64**, (1832) 338; *Pogg.* **26**, (1832) 322). Die abs. alkoh. Lsg. der Säure zers. kein Karbonat, PELOUZE, weil die Racemate in A. unl. sind. BRACONNOT.

b) *Eigenschaften.* — Meist gut kristallisiert. Bei den Kristallen zeigen sich nirgends die Hemiedrien, die die Rechtstartrate auszeichnen. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 422; **28**, (1850) 56). – Nach der Neutralisation gleicher Mengen von Traubensäure mit KOH und mit NaOH kristallisierten bei der freiwilligen Verdunstung Kristalle von der Form des Seignettesalzes, deren Lsg. aber in wss. $CaSO_4$ einen schwachen Nd. hervorbrachte. Die Mutterlauge von diesen Kristallen und diese selbst beim Umkristallisieren ergaben Kristalle von anderer Form, deren Lsg. die Ebene des polarisierten Lichts nicht drehte. Die erstgenannten Kristalle konnten später nicht wiedererhalten werden. DELFFS (*Pogg.* **81**, 304; *J. B.* **1850**, 380). — Kristallographische Untersuchungen: PREVOSTAYE; PASTEUR; HINTZE (*Ann.* **226**, 191; *J. B.* **1884**, 1128); G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1883) 1; *J. B.* **1884**, 1130; *Z. Kryst.* **10**, 647; *J. B.* **1885**, 1373; *Bull. soc. franç. minér.* **9**, Nr. 4; *J. B.* **1886**, 5; *Ann. Chim. Phys.* [6] **9**, 220; *J. B.* **1886**, 1350; *Ber.* **20**, (1887), *Ref.* 54); A. SCACCHI (*Z. Kryst.* **11**, 405; *J. B.* **1886**, 1349).

Unl. in Alkohol. BRACONNOT. Im Gegensatze zu der Mehrzahl der Salze sind die von der Zus. $NaMe^{I}H_4C_4O_6$ löslicher als die entsprechenden Tartrate. Zu ihrer Darst. muß man daher, um eine Spaltung in Tartrate zu verhindern, die Temp. der Kristallisation erhöhen oder erniedrigen. G. WYROUBOFF (*Ann. Chim. Phys.* [6] **9**, 220; *J. B.* **1886**, 1350; *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 54). — Calciumracemat ist noch bedeutend schwerer l. als Calciumtartrat; es löst sich in HCl und wird aus dieser Lsg. im Gegensatze zu Calciumtartrat durch NH_3 sofort wieder gefällt. R. ANSCHÜTZ (*Ann.* **226**, 197; *J. B.* **1884**, 1128). — Kapillarität der Salz-Lsgg.: J. TRAUBE (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 177; *J. B.* **1885**, 80). — Die Lsgg. der Salze zeigen keine rotierenden Wrkgg. auf das polarisierte Licht. PASTEUR; BIOT (*Compt. rend.* **29**, (1849) 433).

Die meisten Salze kristallisieren aus der wss. Lsg. wieder aus, ohne in verschiedenartige Kristalle zu zerfallen. Aber [vgl. a. oben] beim Abdampfen und Abkühlen einer Lsg. von Ammoniumnatriumracemat oder Kaliumnatriumracemat erhält man statt des Doppelracemats zweierlei Kristalle zu gleichem Gew., welche zwar dieselbe Gestalt haben, aber ihr genaues gegenseitiges Spiegelbild sind. Es tritt Spaltung in d- und l-Tartrat ein. PASTEUR (*Compt. rend.* **28**, (1849) 477; **29**, (1849) 297; *Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 442; **28**, (1850) 56); BIOT (*Compt. rend.* **29**, (1849) 433; *Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 99). Berührt man eine Lsg. des Ammoniumnatriumracemats mit einem Kristalle des d-Tartrats, so setzt sich nur d-Tartrat ab, und umgekehrt wird durch ein l-Tartrat nur dieses abgeschieden. GERNEZ (*Compt. rend.* **63**, 843; *Instit.* **34**, 362; *J. Pharm.* [4] **5**, 111; *Ann.* **143**, 376; *Z. Chem.* [2] **2**, 754; *Z. anal. Chem.* **6**, 123; *J. prakt. Chem.* **100**, 315; *J. B.* **1866**, 400). Bringt man in eine mit Spuren von Phosphaten vermischte Lsg. des Ammoniumsalzes einige Spuren von Penicillium glaucum, so entwickeln sie sich, und es bleibt nur l-Tartrat in der Lsg. PASTEUR (*Compt. rend.* **51**, 298; *Instit.* **28**, 273; *Répert. Chim. appl.* **3**, 31; *Z. Chem.* **1860**, 657; *J. B.* **1860**, 250). Aus einer Lsg. von Cinchonicin- bzw. Chinicinracemat erhält man zuerst l-Tartrat bzw. d-Tartrat. PASTEUR (*Compt. rend.* **37**, (1853) 162). Spaltung des Racemats von SCACCHI: J. H. VAN'T HOFF, H. GOLDSCHMIDT u. W. P. JORISSEN (*Z. physik. Chem.* **17**, 49; *C.-B.* **1895** II, 84), des Racemats von WYROUBOFF: J. H. VAN'T HOFF u. H. GOLDSCHMIDT (*Z. physik. Chem.* **17**, 505; *C.-B.* **1895** II, 566). Racemische Umwandlung des Kaliumracemats: J. H. VAN'T HOFF u. W. MÜLLER (*Ber.* **32**, 857; *C.-B.* **1899** I, 1071).

Die Lsg. von Natriumracemat (1 : 3) lieferte bei der Elektrolyse 61.3% bis 52% CO_2, 21% bis 29% O und 15% bis 19% CO. Im positiven Elektrolyten war außer Spuren eines Aldehyds keine zu fassende andere Substanz vorhanden. W. v. MILLER u. J. HOFER (*Ber.* **27**, 470; *C.-B.* **1894** I, 728).

c) *Konstitution.* — Die Racemate entsprechen im wasserfreien Zustande in ihrer Zus. vollständig den d-Tartraten [s. S. 714], unterscheiden sich von diesen aber vielfach im Wassergehalte. PASTEUR.

d) *Nachweis, Bestimmung und Trennung der Traubensäure.* α) *Nachweis.* — Mikrochemischer neben Rechts- und Mesoweinsäure: A. F. HOLLEMANN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17**, 66; *C.-B.* **1898** I, 930).

β) *Bestimmung.* — In Fruchtsäften: E. FLEISCHER (*Dingl.* **214**, 175; *Arch. Pharm.* [3] **5**, 97; *J. B.* **1871**, 1033). — Neben Rechts- und Mesoweinsäure: CHR. WINTHER (*Z. physik. Chem.* **56**, 565 u. 719; *C.-B.* **1906** II, 1674).

γ) *Trennung.* — Von Rechts- und Mesoweinsäure: A. F. HOLLEMANN. — Von anderen organischen Säuren in Früchten und Gemüsen: J. M. ALBAHARY (*Compt. rend.* **144**, 1232; *C.-B.* **1907** II, 427).

B. *Rechtstartrate; d-Tartrate; gewöhnliche Tartrate.*

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Neutralisation der gel. Säure mit l. Basen. HORST (*Br. Arch.* **4**, (1822) 257). Die Säure hat eine starke Affinität zu den Basen. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* **56**, (1834) 297). Gibt man Weinsäure und die zur B. von saurem Tartrat ausreichenden Mengen von C_2H_5ONa oder auch NaOH, beide in alkoh. Lsg., zusammen, so erhält man eine klare Lsg., die allmählich gallertartig wird und schließlich, besonders schnell in der Hitze, zu einem weißen kristallinischen Brei von saurem Tartrat erstarrt. Kocht man dieses lange Zeit mit A., so verändert es sich nicht. Läßt man die zur B. des normalen Salzes ausreichenden Mengen der Komponenten aufeinander wirken, so erhält man, selbst bei Steigerung des Alkalis auf das Vierfache, ein Gemisch von saurem und normalem Salz. Erst allmählich geht das saure Salz in der alkal. Fl. in das normale über. Auf die B. des sauren oder normalen Salzes scheint die Verd. bei niedriger Temp. von großem, bei Siedetemp. von geringem Einflusse zu sein. A. BENRATH (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 390; *C.-B.* **1906** II, 229). — 2. Durch Zers. von Karbonaten mit der wss. Lsg. der Säure. In abs. alkohol. Lsg. zers. die Säure Karbonate nicht, PELOUZE, weil die d-Tartrate in abs. A. unl. sind. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* **48**, (1831) 299; *Schw.* **64**, (1832) 338; *Pogg.* **26**, (1832) 322). — 3. Durch Fällung. Wenn die Säure und Kaliumsalze in wss. Lsg. zusammentreffen, scheidet sich Weinstein ab. Bedingung ist, daß nicht zu große Verd., nicht zu hohe Temp. und keine stärkere Mineralsäure vorherrscht. PETTENKOFER (*Repert.* **62**, (1833) 314). $CaCl_2$ erzeugt in den Lsgg. neutraler d-Tartrate einen Nd. von Calciumtartrat. BUSCH (*Br. Arch.* **24**, (1827) 244). — 4. Bei der Spaltung der Racemate [s. S. 708]. — 5. Zur Darst. kalkfreier Tartrate für pharmazeutische Zwecke aus kalkhaltigem Weinstein sättigt man letzteren anfangs nur unvollständig (etwa zu $^{19}/_{20}$) mit Na_2CO_3, wobei Calciumtartrat ungelöst bleibt. Die Lsg. wird dann mit einem Überschuß von Na_2CO_3 zum Sieden erhitzt, wobei auch der in Lsg. gegangene geringe Teil des Ca als $CaCO_3$ abgeschieden wird. Man erreicht dasselbe, wenn man den Weinstein sogleich in der Siedehitze mit Na_2CO_3 sättigt. F. WENG (*Z. Chem.* **1860**, 285; *J. B.* **1860**, 251). — 6. Weinstein wird mit $CaCO_3$ (Kreide) fein gemahlen und mit W. unter Druck nach: $2KH_5C_4O_6 + CaCO_3 = CaH_4C_4O_6 + K_2H_4C_4O_6 + CO_2 + H_2O$ zur Rk. gebracht. Das frei werdende CO_2 löst sich unter eigenem Druck im W. auf und bringt dadurch $CaCO_3$ in Lsg. So tritt leicht Umsetzung nach: $K_2H_4C_4O_6 + CaCO_3 + CO_2 + H_2O = CaH_4C_4O_6 + 2KHCO_3$ ein. Die B. des $KHCO_3$ erleichtert die Rk. weiter, indem es sich mit dem Weinstein in CO_2, W. und $K_2H_4C_4O_6$ umsetzt. F. DIETRICH (*D. R.-P.* 2688 (1878); *Ber.* **11**, (1878) 2036). — 7. Trockene weinsäurehaltige Substanzen (Weinhefe u. dgl.) werden mit dem sechs- bis zehnfachen Gew. Mutterlauge aus der vorhergegangenen Operation gemischt. Der Brei wird in der Kälte mit SO_2 behandelt, bis alle Basen in Bisulfite verwandelt sind. Die vom Ungelösten getrennte Fl. wird auf 100° erwärmt, wobei sich unter Entw. von SO_2 Calciumtartrat ausscheidet.

Wenn man dann die kochende Fl. von dem Nd. abzieht, scheidet sich aus ihr beim Erkalten Weinstein ab. TH. GLADYSZ (*D. R.-P.* 37351 (1886); 42485 (1887); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 862; **21**, (1888) *Ref.* 320). — 8. Die Rückstände von der Weinbereitung (Geläger), welche neben dem K-Salz auch das Ca-Salz enthalten, werden als Pulver mit einer gesättigten Lsg. von K_2SO_4 oder Na_2SO_4 oder einem Gemenge beider (k., warm oder unter Druck) behandelt und der Rückstand ($CaSO_4$ und unl. Bestandteile der Geläger) von der Fl., welche $K_2H_4C_4O_6$ bzw. $Na_2H_4C_4O_6$ und überschüssiges K_2SO_4 bzw. Na_2SO_4 enthält, getrennt. Die Lsg. wird mit Tierkohle entfärbt und aus ihr Weinstein durch H_2SO_4 bzw. K_2SO_4 gefällt. A. MARTIGNIER (*D. R.-P.* 53407 (1889); *Ber.* **24**, *Ref.* 176; *C.-B.* **1891** I, 296). — 9. Lösungsgeschwindigkeit von Mg in der freien Säure: N. KAJANDER (*Ber.* **13**, 2387; *J. B.* **1880**, 11). — B. der wichtigsten komplexen Tartrate s. S. 715.

b) *Eigenschaften.* α) *Kristallisation.* — Meist gut kristallisiert. An allen d-Tartraten (normalen, sauren und Doppelsalzen) finden sich Flächen von annähernd derselben Neigung zueinander vor; sie sind alle um eine Richtung herum annähernd gleich ausgebildet, und nur an den Enden dieser Richtung zeigen die verschiedenen Salze verschiedene Flächen und verschiedene Begrenzung überhaupt. Die Racemate schließen sich den d-Tartraten in dieser Beziehung ganz an. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, 442; *Compt. rend.* **26**, 535; *Instit.* **16**, 157; *J. B.* **1847/48**, 31). Kristallographische Untersuchungen vgl. besonders: PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, 437; *J. B.* **1853**, 415); RAMMELSBERG (*Krystall. Chem.* 303; *Pogg.* **96**, 18, 28; *J. prakt. Chem.* **67**, 48, 50; *Pharm. C.-B.* **1855**, 687; *J. B.* **1855**, 472, 474); MARIGNAC (*Rech. sur les formes crist. de quelques composés chim.; Genève* **1855**; *J. B.* **1855**, 472; *Ann. Min.* [5] **15**, 280; *J. B.* **1859**, 286); J. P. COOKE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **37**, 70; *J. prakt. Chem.* **94**, 125; *J. B.* **1864**, 390); G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1883) 1; *J. B.* **1884**, 1131; *Z. Kryst.* **10**, 647; *J. B.* **1885**, 1373; *Bull. soc. franç. minér.* **9**, Nr. 4; *J. B.* **1886**, 5); K. VON KRAATZ-KOSCHLAU (*Dissert., München* **1892**; *Z. Kryst.* **24**, 633; *C.-B.* **1895** II, 917); J. HERBETTE (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, 97; *C.-B.* **1906** II, 970). Die normalen Salze zeigen eine gewisse Ähnlichkeit der Kristallform und Übereinstimmung der Pyroelektrizität mit der d-Weinsäure selbst; die sauren Salze weichen sehr davon ab, bei vollkommener Isomorphie derjenigen der Alkalien. K. VON KRAATZ-KOSCHLAU. Eine übersättigte Lsg. von d-Ammoniumnatriumtartrat scheidet bei Berührung mit einem Kristalle des l-Tartrats keine Kristalle ab. GERNEZ (*Compt. rend.* **63**, 843; *Instit.* **34**, 362; *J. Pharm.* [4] **5**, 111; *Ann.* **143**, 376; *Z. Chem.* [2] **2**, 754; *Z. anal. Chem.* **6**, 123; *J. prakt. Chem.* **100**, 315; *J. B.* **1866**, 400). — Gleiche Teile von l- und d-Tartrat derselben Base vereinigen sich beim Lösen in W. sofort zu Racemat. PASTEUR.

β) *Bildungswärme.* — FAVRE u. SILBERMANN (*Compt. rend.* **24**, 1081: *J. B.* **1847/48**, 52); J. THOMSEN (*Pogg.* **140**, 497, 530; **143**, 354, 497; *J. B.* **1870**, 118, 119, 122, 126; **1871**, 106); TH. ANDREWS (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 432; *J. B.* **1870**, 130); BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, 24; **112**, 829; *J. B.* **1873**, 81; *C.-B.* **1873**, 603; **1891** I, 955); MASSOL (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1047; *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 148; *C.-B.* **1892** I, 268). — *Lösungswärme*: BERTHELOT *Compt. rend.* **77**, 24; *C.-B.* **1873**, 603; *J. B.* **1873**, 78).

γ) *Löslichkeit.* — Von den Alkalitartraten sind die normalen in W. ll., die sauren nur wl. Die übrigen normalen Tartrate lösen sich nicht oder schwierig in W., werden aber auf Zusatz von Weinsäure l. Auch lösen sie sich leicht in HCl oder HNO_3. Alle Tartrate lösen sich in überschüssigem wss. NH_3, KOH oder NaOH, nur das Ag-Salz nicht in KOH und NaOH und die Hg-Salze nicht in NH_3, KOH oder NaOH. GMELIN (*Handb. Chem.*, 4. Aufl., *Heidelberg* **1852**, V, 384). In 100 g W. von 18° bzw. 25° lösen sich von $PbH_4C_4O_6$: 0.010 g bzw. 0.0108 g; von $CaH_4C_4O_6,4H_2O$: 0,0185 g bzw. 0,02948 g; von $BeH_4C_4O_6,H_2O$: 0.0256 bzw. 0.0270 g; von $Ag_2H_4C_4O_6$: 0.2012 g bzw. 0.2031 g. A. PARTHEIL (*Arch. Pharm.* **241**, 412; *C.-B.* **1903** II, 1026). Von $SrH_4C_4O_6,3H_2O$, $CaH_4C_4O_6,4H_2O$ und

$BaH_4C_4O_6$ sind nach H. CANTONI u. ZACHODER (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1121; *C.-B.* **1905** I, 26) in 100 ccm wss. Lsg. enthalten g Salz:

t⁰	$SrH_4C_4O_6$, $3H_2O$	$CaH_4C_4O_6$, $4H_2O$	$BaH_4C_4O_6$	t⁰	$SrH_4C_4O_6$, $3H_2O$	$CaH_4C_4O_6$, $4H_2O$	$BaH_4C_4O_6$
0	0.1121	0.03652	0.02050	35	0.2885	0.07500	0.033361
5	0.1300	0.03750	0.02233	40	0.3280	0.08750	0.035194
10	0.1490	0.04010	0.02419	45	0.3675	0.09940	0.037037
15	0.1738	0.04250	0.026029	50	0.4070	0.11000	0.03887
20	0.2001	0.04750	0.02786	55	0.4465	0.11750	0.040703
25	0.2240	0.05250	0.02969	60	0.4860	0.12625	0.043963
30	0.2520	0.06310	0.031528				

Bei t⁰ enthalten 100 ccm der Lsg. nach H. CANTONI u. F. ZACHODER (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 747; *C.-B.* **1905** II, 455) g Salz:

t⁰	65	70	75	80	85
$SrH_4C_4O_6,3H_2O$	0.5320	0.5800	0.6263	0.6880	0.7547
$CaH_4C_4O_6,4H_2O$	0.1320	0.1430	0.1620	0.1798	0.2190
$BaH_4C_4O_6$	0.0466	0.0480	0.0514	0.0527	0.0541.

Von $CuH_4C_4O_6,3H_2O$, $ZnH_4C_4O_6,2H_2O$ und $PbH_4C_4O_6$ sind nach H. CANTONI u. F. ZACHODER in 100 ccm wss. Lsg. enthalten g Salz:

t⁰	$CuH_4C_4O_6$, $3H_2O$	$ZnH_4C_4O_6$, $2H_2O$	$PbH_4C_4O_6$	t⁰	$CuH_4C_4O_6$, $3H_2O$	$ZnH_4C_4O_6$, $2H_2O$	$PbH_4C_4O_6$
15	0.0197	0.0190		55	0.2124	0.1157	0.00295
20	0.0420	0.0220		60	0.1970	0.1040	0.00305
25	0.0690	0.0360		65	0.1767	0.1002	0.00315
30	0.0890	0.0410		70	0.1640	0.0880	0.00320
35	0.1205	0.0550	0.00105	75	0.1566	0.0778	0.00330
40	0.1420	0.0600	0.00150	80	0.1440	0.0590	0.00380
45	0.1708	0.0727	0.00225	85	0.1370	0.0410	0.00540
50	0.1920	0.0870	0.00260				

— Wl. in Alkohol. In 100 g A. von 18⁰ bzw. 25⁰ lösen sich von $PbH_4C_4O_6$: 0.0028 g bzw. 0.00315 g; von $CaH_4C_4O_6,4H_2O$: 0.0187 g bzw. 0.02352 g; von $BaH_4C_4O_6,H_2O$: 0.0320 g bzw. 0.0356 g. A. PARTHEIL. — Löslichkeit der Erdalkalitartrate in Essigsäure: W. HERZ u. G. MUHS (*Ber.* **36**, (1903) 3715; *C.-B.* **1904** I, 15). — Kapillarität der Salz-Lsgg.: J. TRAUBE (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 177; *J. B.* **1885**, 80).

δ) *Beständigkeit der Lösungen.* — Die verd. wss. Lsgg. sind zur Schimmelbildung geneigt. GMELIN. Die Alkalitartrate verwandeln sich beim Stehen mit wss. Mandelkleieauszug schnell in Karbonate. BUCHNER (*Ann.* **78**, 207; *J. B.* **1851**, 376). Bei der Vergärung mit Bacillus tartricus liefern die Tartrate neben CO_2 und H flüchtige und nicht flüchtige Säuren, darunter Essig- und Bernsteinsäure. L. GRIMBERT u. L. FICQUET (*J. Pharm. Chim.* [6] **7**, (1898) 97; *C.-B.* **1898** I, 682). Über die Bedingungen der Gärung des Ca-Salzes s. PASTEUR (*Bull. soc. chim.* **5**, (1863) 221; *Compt. rend.* **56**, (1863) 416).

ε) *Optische Eigenschaften der Lösungen.* — Wie die freie Säure selbst lenken auch alle ihre Salze in wss. Lsg. das polarisierte Licht nach rechts ab; nur die konz. wss. Lsg. des Al-Salzes und die HCl-Lsg. von $CaH_4C_4O_6$ zeigen Linksrotation. BIOT (*J. Chim. méd.* [2] **2**, (1836) 8). Hiermit hängt es zusammen, daß alle Kristalle der Tartrate hemiëdrisch sind, und zwar unsymmetrische Flächen auf der rechten Seite aufweisen, mit Ausnahme des normalen Ca-Salzes, welches auch das entgegengesetzte optische Verhalten zeigt. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 442; *Compt. rend.* **29**, (1849) 297). Das K-, Na und NH_4-Salz, sowie Seignettesalz und Brechweinstein folgen den

Biot'schen Gesetzen. Ihr Drehungsvermögen vermehrt oder vermindert sich in verschiedenem Grade mit der Temp. Das molekulare Drehungsvermögen der Salze, mit Ausnahme des Brechweinsteins, ist annähernd das Dreifache von dem der Weinsäure im verd. Zustand. In den untersuchten Salzen hat das Prod. aus dem spez. Drehungsvermögen in das Quadrat der Wellenlänge ein Maximum für die gelben oder grünen Strahlen. F. W. Krecke (*Arch. néerland.* 7, 97; *J. B.* 1872, 155). Die primären Tartrate haben ein doppelt so großes spez. Rotationsvermögen wie die Säure selbst, wobei die Natur des den betr. H der Säure vertretenden Radikals (Na, Li, K, NH_4, $C_2H_5.NH_2$, $(C_4H_9)_2NH$ usw.) keine Rolle spielt. Im Mittel beträgt die spez. Drehung von $RH_5C_4O_6$ + 24.48°. Auch beim Einführen noch eines zweiten Radikals, d. h. also bei der B. von Normalsalzen, erleidet die spez. Drehung eine Änderung; überall beträgt die spez. Drehung von $R_2H_4C_4O_6$ = + 30.44°. Die durch den Eintritt des zweiten Radikals bedingte Drehungszunahme ist also genau halb so groß wie die durch das erste Radikal verursachte. Kanonnikoff (*J. russ. phys. Ges.* **22**, (1890) I, 369; *C.-B.* **1891** I, 18). — Die Drehungswinkel $[\alpha]_D^{20}$ der sauren Tartrate sind einander annähernd gleich und die der normalen, mit Ausnahme von $Tl_2H_4C_4O_6$, ebenfalls. R. Přibram (*Ber. Wien. Akad.* [II] **102**; *Monatsh.* **14**, (1893) 739; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 107; *C.-B.* **1894** I, 269). In den einer Lsg. von 0.2 g Weinsäure in 100 ccm W. äq. Lsgg. beträgt $[\alpha]_D$ bei 20°:

Weinsäure	$Li_2H_4C_4O_6$	$(NH_4)_2H_4C_4O_6$	$Na_2H_4C_4O_6$
14.96	35.58	35.46	31.11

$K_2H_4C_4O_6$	$Rb_2H_4C_4O_6$	$Cs_2H_4C_4O_6$	$Tl_2H_4C_4O_6$
25.62	18.97	13.78	8.56

$NaHH_4C_4O_6$	$KHH_4C_4O_6$	$RbHH_4C_4O_6$	$CsHH_4C_4O_6$	$TlHH_4C_4O_6$
27.11	21.57	18.38	15.84	12.07.

Die Drehung des $Tl_2H_4C_4O_6$ ist von der Konz. sehr abhängig:

% $Tl_2H_4C_4O_6$	0.7417	4.9619	14.060	27.230
$[\alpha]_D$	8.56	4.58	2.68	2.28

Das Tl erhöht in verd. Lsgg. die Drehung der Weinsäure, in konz. erniedrigt es sie, indem die 27.23 %ig. Thallotartrat-Lsg. im 300 mm-Rohre 1.6336°, die äq. Weinsäure-Lsg. 3,24° dreht, während eine 0.7417 %ig. Thallotartrat-Lsg. 0.1906°, eine äq. Weinsäure-Lsg. 0.089° dreht. R. Přibram. Die Rotation der Doppeltartrate nähert sich der eines normalen Tartrats derselben Metalle, wenn man die betr. Metallsalze zusetzt. Z. B. durch Zusatz von K-Salzen zu K-Tl-Tartrat nähert sich dessen Rotation der des normalen K-Tartrats, durch Zusatz von Tl-Salzen der des normalen Tl-Tartrats usw. Schwierigkeiten bieten die Doppelverbb., welche Sb und Bor enthalten. J. H. Long (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, 264; *C.-B.* **1889** II, 866). Das Rotationsvermögen einer Lsg. von Brechweinstein, welches $[\alpha]_D$ = 141.273° beträgt, wird durch Zusatz einer geringen Menge von Na_2CO_3, welche noch keine Fällung von $Sb(OH)_3$ verursacht, auf 55.795° herabgedrückt. Einen gleichen Einfluß üben Zusätze von Acetaten oder Phosphaten in zur B. von Ndd. ungenügenden Mengen aus. Beim Zusatz von $CH_3.CO_2Na$ erhält man eine stark sauer reagierende Lsg. vermutlich nach: $2KSbOH_4C_4O_6,H_2O + 2CH_3.CO_2Na + 3H_2O = 2KNaH_4C_4O_6 + 2Sb(OH)_3 + 2CH_3.CO_2H$. Zusatz von KCl erhöht, der von NH_4Cl oder von NaCl verringert das Drehungsvermögen der Lsg., doch keineswegs der hinzugesetzten Menge proportional, sondern in scheinbar regelloser Weise. Long (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 275; *Ber.* **23**, (1890) *Ref.* 768; *C.-B.* **1891** I, 4). — Das Drehungsvermögen der Alkali-d-Tartrate wird in verd. Lsgg. durch Auflösen steigender Mengen von PbO immer mehr verringert und geht durch Null in Linksdrehung über. In

konzentrierteren Lsgg. nimmt bei dem Li-Salze das Drehungsvermögen bei steigendem PbO-Gehalte stetig ab, bei dem Na-Salze stetig zu und beim K-Salze zunächst zu, dann ab. L. KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* **17**, 574; *C.-B.* **1895** II, 706). Das mol. Drehungsvermögen der normalen Tartrate von K, Na, NH_4 und Li erreicht zwischen 0.4% und 0.3% ein Minimum und steigt bei weiterer Verd.; bei den sauren Salzen findet das nämliche statt, nur liegt hier das Minimum zwischen 0.3% und 0.2%. Das Minimum liegt bei um so größerer Konz. und die darauf folgende Steigerung mit zunehmender Verd. ist um so größer, je höher das At.-Gew. des Metalls ist. In der frisch bereiteten verd. Lsg. ist das Drehungsvermögen geringer als nach längerer Aufbewahrung, während der es bis zu einem konstanten Grenzwert zunimmt. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Endzustand erreicht wird, wächst mit der Löslichkeit des Salzes in W. Das Maximum der beobachteten Molekulardrehung in den verdünntesten Lsgg. ist bei den Tartraten von:

	K_2	Na_2	$(NH_4)_2$	Li_2	KH	NaH
%-Gehalt der Lsg.:	0.1797	0.2587	0.2453	0.216	0.2407	0.1997
Molekulardrehung:	28.697	33.032	35.786	38.039	23.025	25.366

S. SONNENTHAL (*Monatsh.* **12**, (1891) 603; *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 195; *C.-B.* **1892** I, 430). Das spez. Drehungsvermögen nimmt anfänglich mit der Konz. ab, beginnt aber bei weiterer Verd. wieder zu steigen und ändert sich bei sehr schwachen Lsgg. mit der Zeit. Untersucht man nämlich eine schwache frisch bereitete Lsg., so besitzt sie zwar an sich schon eine stärkere spez. Drehung als eine Lsg. von etwas größerer Konz.; aber je länger man die Lsg. stehen läßt, um so größer wird die Drehung, bis sie einen gewissen Grenzzustand erreicht. R. v. SONNENTHAL (*Z. physik. Chem.* **9**, 656; *Ber.* **25**, *Ref.* 843; *C.-B.* **1892** II, 346). Die Drehungsvermögen von K-, Li- und NH_4-Tartrat sind bei vergleichbaren Konzz. nahezu dieselben und nehmen mit wachsender Verd. ab. F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* **11**, 201; *C.-B.* **1907** II, 509). — Mol. Drehungsvermögen: H. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1073; *J. B.* **1873**, 172). Spez. Drehungsvermögen: A. C. OUDEMANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 166; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, 635; *J. B.* **1885**, 341). S. a. noch TH. ST. PATTERSON (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 142; *C.-B.* **1904** II, 309). — Optische Drehung gewisser Tartrate in Glycerin: J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 813; *C.-B.* **1902** I, 26). — Spez. Drehungsvermögen komplexer Tartrate: A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (*Ber.* **32**, (1899) 3424; **33**, (1900) 707; *C.-B.* **1900** I, 170, 802); H. ITZIG (*Ber.* **34**, 1372; **35**, 690; *C.-B.* **1901** II, 192; **1902** I, 696); P. KLASON u. J. KÖHLER (*Ber.* **34**, (1901) 3946; *C.-B.* **1902** I, 111); A. ROSENHEIM u. H. ARON (*Z. anorg. Chem.* **39**, 170; *C.-B.* **1904** I, 1246); H. GROSSMANN (*Ber.* **37**, 1260; *C.-B.* **1904** I, 1331); H. GROSSMANN u. H. PÖTTER (*Ber.* **38**, (1905) 3874; *C.-B.* **1906** I, 227); H. GROSSMANN u. L. WIENEKE (*Z. physik. Chem.* **54**, 385; *C.-B.* **1906** I, 653); H. GROSSMANN u. A. LOEB (*Z. Ver. Zuckerind.* **1908**, 994; *C.-B.* **1908** II, 1996). — Optische Eigenschaften: SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 391; *Pogg.* **86**, 35; *Compt. rend.* **33**, 447; *Instit.* **19**, 363; *J. B.* **1851**, 165). — Brechungsvermögen der sekundären Alkalisalze: KANONNIKOFF (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 350; *J. B.* **1885**, 311).

ζ) *Elektrische Eigenschaften der Lösungen.* — Mol. Leitfähigkeit einiger Tartrate: O. F. TOWER (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 1012; *C.-B.* **1902** II, 1358). Bei der Elektrolyse der Lsg. des normalen K-Salzes enthält das Anoden-Gas CO und Kohlendioxyd. MARTENS (*Instit.* **21**, 117; *J. B.* **1853**, 407). Eine Lsg. von 68 Tl. $K_2H_4C_4O_6$ in 32 T. W. liefert, unter Abscheidung von Weinstein, an der Anode vorwiegend CO_2, wenig CO und O; eine von 4 Mol. $K_2H_4C_4O_6$ und 1 Mol. KOH gibt CO_2, wenig CO, O, Spuren von C_2H_6; in der Fl. findet sich $KC_2H_3O_2$ vor. E. A. BOURGOIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **14**, 157; *J. B.* **1867**, 385). Die konz. Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ ergab 59.8% bis 56% CO_2, 21% bis 14% O, 15.6% bis 27% CO. Im positiven Elektrolyten hatte sich $KH_5C_4O_6$ ausgeschieden, außerdem fand sich etwas H.CHO und wenig

$H.CO_2H$, nicht aber $CH_3.CO_2H$ und C_2H_6 vor. Die Lsg. von $Na_2H_4C_4O_6$ ergab $CO_2 : CO = 1 : 1$, nämlich

Konz.	% CO_2	% O	% CO
1:5	28—19.8	56.4—68	10—13
1:10	17.3—16.8	65—74	8.4—7.6
1:20	9.6—5.6	82—87	5.3—41.

W. v. Miller u. J. Hofer (*Ber.* **27**, 468; *C.-B.* **1894** I, 728). — Elektrolyse von Ni- und Co-Tartrat: Jay E. Root (*J. Phys. Chem.* **9**, 1; *C.-B.* **1905** I, 833).

η) *Chemisches Verhalten.* — Die Tartrate geben bei der trocknen Dest. ähnliche Prodd. wie die freie Säure, namentlich CO_2, Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Brenzweinsäure, brenzlige Öle von verschiedener Flüchtigkeit, und hinterlassen einen kohleartigen, oft pyrophorischen Rückstand. Beim Erhitzen an der Luft verbreiten sie den Geruch nach verbranntem Zucker. Gmelin. — S zers. normale Alkalitartrate schwach, indem er die anfangs gegen Phenolphtalein und Lackmus alkal. reagierende Fl. vollkommen neutral macht. J. B. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, 511; *C.-B.* **1892** II, 454). — Über das Vorkommen von NH_3 in Tartraten: E. Holdermann (*Arch. Pharm.* [3] **11**, 44; *J. B.* **1877**, 710). — Alkalitartrate und Brechweinstein absorbieren im wasserhaltigen Zustande HCl sehr schnell. J. W. Thomas (*J. Chem. Soc.* **33**, 367; *Chem. N.* **37**, 246; *J. B.* **1878**, 214). — Beim Einleiten von CO_2 in eine nicht zu verd. Lsg. von $K_2H_4C_4O_6$ sowohl unter gewöhnlichem als unter erhöhtem Drucke scheidet sich $KH_5C_4O_6$ pulverförmig ab. Beim längeren Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen, verschwindet der Nd. wieder, und es findet wieder Umsetzung in $K_2H_4C_4O_6$ statt. Goldammer (*Pharm. C.-H.* **21**, 63; *C.-B.* **1890** I, 467). Aus der wss. oder sauren Lsg. der Tartrate scheidet $KHSO_4$ nach einiger Zeit Weinstein aus. Gmelin. — Fügt man zu einer alkal. mit Weinsäure versetzten Cuprisalz-Lsg. $^1/_5$ Vol. konz. wss. NaOCl-Lsg., so scheidet sich eine gelbe Verb. von $CuCO_2H$ mit Na_2CO_3, später auch Cu_2O ab. Bei mehr NaOCl wird CuC_2O_4, dann unter Entw. von O schwarzes CuO abgesetzt. Millon (*Compt. rend.* **55**, (1862) 513; *Répert. Chim. appl.* **4**, 401). — Normale Tartrate halten $PbSO_4$ und MnS in Lsg., verhindern die B. von Berlinerblau und verzögern die Fällung von Baryumsulfat. J. Spiller (*Chem. Soc. Quart. J.* **10**, 110; *Pharm. J. Trans.* **17**, 282; *J. prakt. Chem.* **73**, 39; *J. Pharm.* [3] **33**, 54; *J. B.* **1857**, 572). S. a. C. Reichard (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 1107). — $K_2H_4C_4O_6$ fällt aus $HgCl_2$-Lsgg. auch im Dunkeln HgCl aus. Brandes (*Ann.* **11**, (1834) 88). — Neutrale Alkalitartrat-Lsgg. reduzieren $AuCl_3$ ohne Entw. von CO_2 zu Metall, Pelletier, und $PtCl_2$ zu Pt unter Entw. von CO_2. R. Phillips (*Phil. Mag. J.* **2**, (1833) 94). — Viele Metalloxyde, deren neutrale Salz-Lsgg. man mit einer genügenden Menge von Weinsäure, dann mit überschüssigem Alkali versetzt, werden nicht mehr gefällt. So verhalten sich Al_2O_3, ZnO, Fe_2O_3, NiO, CoO, Cr_2O_3, PtO_2, PbO, Bi_2O_3, CuO, MnO, CdO, U_2O_3 und Au_2O_3. HgO bleibt auch bei Ggw. von Weinsäure nicht in Alkali gelöst, SnO scheidet einen schwarzen Nd., Ag_2O Metall aus, ohne vorher in Lsg. zu gehen. Aubel u. Ramdohr (*Ann.* **103**, (1857) 33). Solche mit Weinsäure versetzte Salz-Lsgg. verhalten sich anders gegen NH_3 oder Na_2CO_3 wie gegen Na_3PO_4, $Na_4P_2O_7$, Na_3AsO_4 und $Na_4B_2O_7$, und zwar so, daß die letzteren vier Salze häufig auch da noch fällen, wo NH_3 oder Na_2CO_3 es nicht tun. Grothe (*J. prakt. Chem.* **92**, 175; *J. B.* **1864**, 686). S. a. komplexe Tartrate (weiter unten). — Vgl. a. Fehling'sche Lsg. (ds. Handb. V, 1, 775, 1144).

c) *Konstitution. Komplexsalze.* — $H_6C_4O_6$ enthält zwei durch Metalle ersetzbare H-At. und bildet *sekundäre, normale, neutrale Salze*, $Me^I_2H_4C_4O_6$ und *primäre, saure Salze, Bitartrate*, $Me^IH_5C_4O_6$. Bildet sehr leicht Doppel- und Komplexsalze. Existenz von Doppelsalzen in Lsgg.: Fr. Rüdorff (*Ber.* 21, 3046; *J. B.* **1888**, 247). — Die wichtigsten komplexen Tartrate sind:

α) *Bortartrate, Boryltartrate*, $Me^{I}(BO)H_4C_4O_6$. Sie entstehen beim Eindampfen der Tartrat-Lsgg. mit H_3BO_3 bzw. Borax und sind als Salze einer komplexen Borweinsäure aufzufassen. G. KRUG (*Arch. Pharm.* [3] **55**, (1848) 17; *Pharm. C.-B.* **1849**, 124; *J. B.* **1847/48**, 507); A. F. W. DUVE (*Viertelj. prakt. Pharm.* **18**, (1869) 321; *J. B.* **1868**, 540). S. a. H. ROSE (*Pogg.* **102**, 545; *Ber. Berl. Akad.* **1857**, 573; *J. prakt. Chem.* **73**, 166; *J. B.* **1857**, 95; *C.-B.* **1858**, 153); G. C. WITTSTEIN (*Repert.* [3] **6**, 1; *J. B.* **1850**, 378; *Pharm. C.-B.* **1851**, 61); J. H. LONG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **38**, 264; *C.-B.* **1889** II, 866). Dargestellt sind die Alkali- und Erdalkalisalze. (Näheres s. ds. Handb. II, 1, 176, 177, 457, 490 u. 511.) — β) *Tartrarsenite, Arsenotartrate*, $M^{I}(AsO)H_4C_4O_6$. Sie entstehen durch Kochen der Tartrat-Lsgg. mit As_2O_3. MITSCHERLICH (*Lehrb.*, **1840** II, 2, 480). Besonders untersucht sind die Alkali- und Erdalkalisalze. (Näheres s. ds. Handb. III, **2**, 513, 526, 558, 564, 574, 1125 u. 1126.) — γ) *Tartrarsenate, Arsenitartrate*, $Me^{I}(AsO_2)H_4C_4O_6$. Werden bei der Einw. von H_3AsO_4 auf Tartrat-Lsgg. erhalten. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **6**, (1842) 63; *Ann.* **44**, (1842) 100; *J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 18). Dargestellt ist das Kaliumsalz. (Näheres s. ds. Handb. III, 2, 526.) — δ) *Antimonyltartrate, Stibiotartrate*, $Me^{I}(SbO)H_4C_4O_6$. Sie werden bei der Einw. von Sb_2O_3 auf Tartrat-Lsgg. gewonnen. MÖNCH (*Crell. chem. J.* **2**, (1778) 73). Die Salze der meisten Metalle sind dargestellt. (Näheres s. besonders ds. Handb. III, **2**, 773, 776, 801, 804, 827, 828, 832, 833, 834, 837 u. 1131.) — ε) *Telluryltartrate*, $Me^{I}_2(TeO)(H_4C_4O_6)_2$. Bilden sich bei der Einw. von Weinsäure auf Tellurite. KLEIN (*Ann. Chim. Phys.* [6] **10**, (1887) 115). Dargestellt sind das K-, Li- und Na-Salz. (Näheres s. ds. Handb. III, 2, 920, 923 u. 927.) — ζ) *Berylliumtartrate*, $Me^{I}_2O,2BeO,2H_4C_4O_5$ und $Me^{I}_2O,4BeO,2H_4C_4O_5$. Bilden sich bei der Einw. von $Be(OH)_2$ auf Tartrat-Lsgg. A. ROSENHEIM u. WOGE (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 299); A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (*Ber.* **32**, (1899) 3424). Dargestellt sind die NH_4-, K- und Na-Salze. (Näheres s. ds. Handb. II, 2, 547, 552 u. 555). — η) *Titantartrate*, $2Me^{I}_2O,2TiO_2,3H_4C_4O_5$ und $TiO(Me^{I}_2H_4C_4O_6)_2$. Sie entstehen bei der Einw. von TiO_2 bzw. $Ti(OH)_4$ auf Tartrat-Lsgg. HENDERSON, ORR u. WHITEHEAD (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 554); A. ROSENHEIM u. O. SCHÜTTE (*Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 255). Dargestellt sind die NH_4-, K-, Na- und Ba-Salze. (Näheres s. ds. Handb. III, **1**, 79, 88, 94 u. 96). — ϑ) *Wolframyltartrate*, $Me^{I}_2WO_2,2H_4C_4O_6$ und $Me^{I}_2WO_3,H_4C_4O_6$. Werden durch Einw. von Wolframsäure auf Tartrat-Lsgg. erhalten. HENDERSON u. BARR (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 1456); A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (*Ber.* **33**, (1900) 707). Dargestellt sind die NH_4-, K- und Na-Salze. Nach A. ROSENHEIM u. H. ITZIG sind die Salze $Me^{I}_2WO_2,2H_4C_4O_6$ keine homogenen Individuen, sondern Mischungen. (Näheres s. ds. Handb. III, 1, 783, 800, 829 u. 830.) — ι) *Molybdänyltartrate*, $Me^{I}_2MoO_2,2H_4C_4O_6$ und $Me^{I}_2MoO_3,C_4H_4O_6$. Entstehen durch Einw. von MoO_3 bzw. Molybdaten auf Tartrat-Lsgg. HENDERSON u. BARR (a. a. O., 1451); A. ROSENHEIM u. H. ITZIG; H. GROSSMANN u. H. PÖTTER (*Ber.* **38**, (1905) 3874). (Näheres über die K-, Li- und Na-Salze s. ds. Handb. III, 1, 993, 1005 u. 1018.) — κ) *Stannitartrate*, Salze der Säure $SnO[OCH(COOH)CH(OH)COOH]_2$. Entstehen nach HENDERSON, ORR u. WHITHEAD (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 554) beim Auflösen von $Sn(OH)_4$ in Tartrat-Lsgg. Die Existenz der Salze wird bestritten von A. ROSENHEIM u. H. ARONS (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 171). (Näheres s. ds. Handb. IV, **1**, 342, 357, 364 u. 366). — λ) *Cuprialkalitartrate* sind in großer Anzahl bekannt. (Näheres s. ds. Handb. V, 1, 1011, 1101, 1102, 1103, 1118, 1141 1142 u. 1146.)

d) *Nachweis, Bestimmung und Trennung der Weinsäure und Tartrate.* α) *Nachweis.* — 1. *Allgemeines*: L. MAGNIER DE LA SOURCE (*Compt. rend.* **121**, (1895) 774; *Ber.* **29**, *Ref.* 32; *C.-B.* **1896** I, 132); G. PARIS (*Staz. sperim. agrar. ital.* **33**, (1900) 486; *C.-B.* **1901** I,

205); A. L. Sullivan u. C. A. Crampton (*Am. Chem. J.* **36**, (1906) 419; *C.-B.* **1907** I, 374). — 2. *Mit $CoCl_2,6NH_3$*: C. D. Braun (*Z. anal. Chem.* **7**, 349; *J. B.* **1868**, 887). — 3. *Mit Mennige:* D. Ganassini (*Boll. Chim. Pharm.* **42**, 513; *C.-B.* **1903** II, 1476); A. Tagliavini (*Boll. Chim. Farm.* **46**, 493; *C.-B.* **1907** II, 848). — 4. *Mit der Lsg. von $FeCl_3$ in HCl*: A. Berg (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, 882; *C.-B.* **1894** II, 628); L. Rosenthaler (*Arch. Pharm.* **241**, 479; *C.-B.* **1903** II, 1025). — 5. *Mit Fe-Salzen, H_2O_2 und überschüssigem Ätzkali*: H. J. Fenton (*Chem. N.* **43**, (1881) 110; **67**, (1893) 238; *Ber.* **14**, (1881) 1008; *J. B.* **1881**, 1205; *C.-B.* **1893** II, 25). — 6. *Mit Resorcin und Schwefelsäure:* Ed. Mohler (*Bull. soc. chim.* [3] **4**, (1890) 728; *Ber.* **24**, *Ref.* 128; *Rev. intern. falsif.* **4**, 137; *C.-B.* **1891** I, 812); G. Denigès (*J. Pharm. Chim.* [6] **1**, 586; *C.-B.* **1895** II, 256); J. Wolff (*Ann. chim. anal. appl.* **4**, 263; *C.-B.* **1899** II, 569). — 7. *Mit β-Naphtol und Schwefelsäure*: E. Pinerna (*Chem. N.* **75**, 61; *C.-B.* **1897** I, 488). — 8. *Mit l-Weinsäure;* J. N. Brönsted (*Z. anal. Chem.* **42**, 15; *C.-B.* **1903** I, 363). — 9. *Mikrochemischer Nachweis*: A. Streng (*N. Jahrb. Miner.* **1885**, 31; *Ber.* **18**, *Ref.* 84; *J. B.* **1885**, 1881); A. L. Sullivan u. C. A. Crampton (*Am. Chem. J.* **36**, (1906) 419; *C.-B.* **1907** I, 374); A. Oetker (*Chem. Ztg.* **31**, 74; *C.-B.* **1907** I, 762). — 10. *Bei Ggw. von Borsäure*: C. Barfoed (*Z. anal. Chem.* **3**, 292; *J. B.* **1864**, 733; *C.-B.* **1865**, 383). — 11. *Neben Schwefelsäure*: R. Otto (*Arch. Pharm.* [3] **21**, 933; *J. B.* **1883**, 1607; *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 54); C. O. Weber (*Chem. Ztg.* **7**, (1883) 1654; *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 87). — 12. *Neben CaO*: R. Otto (*Arch. Pharm.* [3] **21**, 933; *J. B.* **1883**, 1607; *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 54). — 13. *Neben Arsen*: A. W. J. Macfadden (*Analyst* **32**, 189; *C.-B.* **1907** II, 185). — 14. *Neben Blei*: E. Klingelhöffer (*N. Jahrb. Pharm.* **39**, 86; *J. B.* **1873**, 957); Guillot (*J. Pharm. Chim.* [5] **25**, 541; *C.-B.* **1892** II, 119); R. Warington (*J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 97; *Ber.* **26**, *Ref.* 616; *C.-B.* **1893** I, 711); A. W. J. Macfadden; R. R. Tatlock u. R. T. Thomson (*Analyst* **33**, 173; *C.-B.* **1908** II, 100). — 15. *In und neben Citronensäure:* J. Spiller (*Chem. Soc. Quart. J.* **10**, 110; *Pharm. J. Trans.* **17**, 282; *J. prakt. Chem.* **73**, 39; *J. Pharm.* [3] **33**, 54; *J. B.* **1857**, 598); E. T. Chapman u. M. H. Smith (*The Laboratory* **1**, 39; *J. prakt. Chem.* **102**, 320; *J. B.* **1867**, 467); Th. Wimmel (*Z. anal. Chem.* **7**, 411; *J. B.* **1868**, 887); Hager (*Dingl.* **202**, 387; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 370; *J. B.* **1871**, 953); Cailletet (*Z. anal. Chem.* **17**, 499; *J. B.* **1878**, 1080); H. Athenstädt (*Arch. Pharm.* **22**, 230; *Ber.* **17**, *Ref.* 217; *J. B.* **1884**, 1625); Th. Pusch (*Arch. Pharm.* [3] **22**, 315; *Ber.* **17**, *Ref.* 264; *J. B.* **1884**, 1625); Th. Salzer (*Ber.* **21**, 1910; *C.-B.* **1888**, 1244; *J. B.* **1888**, 2572); L. Crismer (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, 23; *Ber.* **24**, *Ref.* 679; *C.-B.* **1891** II, 507); A. Campbell Stark (*Pharm. J. Trans.* **52**, Nr. 1185, 757; *C.-B.* **1893** I, 799); G. Paris (*Staz. sperim. agrar. ital.* **33**, (1900) 486; *C.-B.* **1901** I, 205); O. v. Spindler (*Chem. Ztg.* **28**, 15; *C.-B.* **1904** I, 696). — 16. *Mikrochemischer Nachweis neben racemischer und i-Weinsäure*: A. F. Hollemann (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17**, 66; *C.-B.* **1898** I, 930). — 17. *Neben Oxalsäure*: W. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **38**, 33; *C.-B.* **1899** I, 384); M. Palladini (*Gazz. chim. ital.* **30**, (1900) 446; *C.-B.* **1901** I, 136). — 18. *Neben Äpfelsäure*: C. T. Barfoed (*Z. anal. Chem.* **7**, 403; *J. B.* **1868**, 886). — 19. *Neben den wichtigsten Pflanzensäuren*: L. Lindet (*Compt. rend.* **122**, 1135; *C.-B.* **1896** II, 132); A. Berg u. C. Gerber (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, 1050; *C.-B.* **1896** II, 805). — 20. *Im Wein*: Glénard (*J. Pharm.* [3] **42**, 25; *J. B.* **1862**, 686); Ad. Claus (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 314; *J. B.* **1879**, 1074); J. Nessler (*Ber.* **11**, (1878) 1832; *Z. anal. Chem.* **18**, 207; *Ber.* **12**, 1161; *J. B.* **1879**, 1074, 1141); Lunge (*Ber.* **12**, 928; *J. B.* **1879**, 1074); J. Nessler u. M. Barth (*Z. anal. Chem.* **21**, 43; *Ber.* **15**, 962; *Monit. scient.* [3] **12**, 540; *Pharm. J. Trans.* [3] **13**, 43; *J. B.* **1882**, 1328); A. L. Sullivan u. C. A. Crampton (*Am. Chem. J.* **36**, (1906) 419; *C.-B.* **1907** I, 374); G. A. Le Roy (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1285; *C.-B.* **1908** I, 675). — 21. *In Fruchtsäften*: W. Kaupitz (*Pharm. C.-H.* **41**, 347; *C.-B.* **1900** II, 279); A. L. Sullivan u. C. A. Crampton. — 22. *In Schnell- und Branntweinessig*: H. Hager (*Pharm. C.-H.* **20**, (1879) 449; *C.-B.* **1880**, 43; *J. B.* **1880**, 1209); A. Jolles (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **3**, 185; *C.-B.* **1889** II, 944).

β) *Bestimmung.* — 1. *Allgemeines*: Juette (*Compt. rend.* **57**, 417; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, 28; *Chem. N.* **18**, 63; *Dingl.* **188**, 413; *Z. anal. Chem.* **7**, 489; *Z. Chem.* [2] **4**, 372; *J. B.* **1868**, 885); J. F. Martenson (*Pharm. Z. Rußl.* **8**, 23; *Viertelj. prakt. Pharm.* **18**, 539; *Arch. Pharm.* **188**, 202; *N. Jahrb. Pharm.* **31**, 158; *N. Repert.* **18**, 352; *Z. anal. Chem.* **8**, 478; *Z. Chem.* [2] **5**, 444; *Chem. N.* **19**, 179; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 52; *J. B.* **1869**, 936); H. Ley (*Pharm. Ztg.* **49**, 149; *C.-B.* **1904** I, 837); A. C. Chapman u. P. Whitteridge (*Analyst* **32**, 163; *C.-B.* **1907** II, 185). — 2. *Titrimetrische*: L. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 374; *J. B.* **1858**, 585); W. Clarke (*Am. Chem. J.* **3**, 201; *Chem. N.* **44**, 66; *Ber.* **14**, 1727; *J. B.* **1881**, 1206); R. T. Thomson (*Chem. N.* **47**, 184; *J. B.* **1883**, 1516); A. Astruc (*Compt. rend.* **130**, 253; *C.-B.* **1900** I, 514); Mestrezat (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 173; *C.-B.* **1907** II, 185). — 3. *Gasometrische*: K. Ulsch (*Chem. Ztg.* **23**, 624, 658; *C.-B.* **1899** II, 537, 538). — 4. *In Pflanzen*: G. Jörgensen (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **13**, 241; *C.-B.* **1907** I,

1224). — 5. *Im Wein*: Berthelot u. A. Fleurieu (*Compt. rend.* **57**, 394; *Bull. soc. chim.* **6**, 359; *J. Pharm.* [3] **44**, 299; **46**, 92; *Chem. N.* 8, 173; *Z. Chem.* **1863**, 737; *Dingl.* **171**, 217; *J. B.* **1863**, 710; *C.-B.* **1864**, 204; *Ann. Chim. Phys.* [4] **2**, 416; *J. B.* **1865**, 695); L. Pasteur (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 449; *J. B.* **1864**, 733); Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **1**, 449; *J. B.* **1864**, 734); Juette (*Compt. rend.* **57**, 417; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, 28; *Chem. N.* 18, 63; *Dingl.* **188**, 413; *Z. anal. Chem.* **7**, 489; *Z. Chem.* [2] **4**, 372; *J. B.* **1868**, 885); R. Kayser (*Ber.* **14**, 2308; *J. B.* **1881**, 1217; *Repert. anal. Chem.* **1882**, 150; *Ber.* **15**, 1589; *J. B.* **1882**, 1330; *Z. anal. Chem.* **23**, 28; *Ber.* **17**, *Ref.* 119; *J. B.* **1884**, 1662); C. Amthor (*Z. anal. Chem.* **21**, 195; *Ber.* **15**, 1217; *J. B.* **1882**, 1330); J. Piccard (*Z. anal. Chem.* **21**, 424; *J. B.* **1882**, 1330); P. Ferrari (*Landw. Versuchsstat.* **29**, 353; *J. B.* **1883**, 1606; *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 56); J. Nessler u. M. Barth (*Z. anal. Chem.* **22**, 159; *J. B.* **1883**, 1625); Ad. Claus (*Ber.* **16**, 1019; *J. B.* **1883**, 1627); Fr. Musset (*Z. anal. Chem.* **24**, 279; *J. B.* **1885**, 1974); M. Schneider (*Mitt. pharm. Inst. Erlangen* III, 57; *C.-B.* **1890** II, 277); A. Vigna (*Staz. sperim. agrar.* **19**, 279; *C.-B.* **1891** I, 212); L. Sostegni (*Staz. sperim. agrar.* **23**, 10; *C.-B.* **1892** II, 674); Ackermann (*Rev. intern. falsif.* **7**, 85; *C.-B.* **1894** I, 484); A. Carpené (*Selmi* **4**, 13; *Chem. Ztg.* **18**, *Rep.* 59; *C.-B.* **1894** I, 750); L. Magnier de la Source (*Rev. intern. falsif.* **9**, 115; *C.-B.* **1896** II, 565; *Ann. chim. anal. appl.* **7**, 246; *C.-B.* **1902** II, 546); L. Briand (*Ann. chim. anal. appl.* **2**, 321; *Schweiz. Wchschr. Pharm.* **35**, 452; *C.-B.* **1897** II, 919); Schmitt u. Hiepe (*Rev. intern. falsif.* **10**, 199; *C.-B.* **1898** I, 225); J. Moszszenski (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 215; *C.-B.* **1898** I, 1040); P. Kulisch, P. Kohlmann u. M. Höppner (*Z. angew. Chem.* **1898**, 1143; **1899**, 6; *C.-B.* **1899** I, 385, 387); A. Partheil (*Arch. Pharm.* **241**, 412; *C.-B.* **1903** II. 1026); A. Hubert (*Ann. chim. anal. appl.* **11**, 1; *C.-B.* **1906** I, 605); H. Astruc u. J. Mahoux (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 840; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 307; *C.-B.* **1908** II, 1067); W. Mestrezat (*Ann. chim. anal. appl.* **13**, 433; *C.-B.* **1908** II, 2044). — 6. *In Weinsäurerohmaterialien* (*Weinstein, Weinhefe usw.*): Cottereau (*J. Chim. méd.* [3] **7**, 458; *J. B.* **1851**, 640; *Pharm. C.-B.* **1852**, 48); A. Scheurer-Kestner (*Compt. rend.* **86**, 1024; *Bull. soc. chim.* [2] **29**, 451; *J. B.* **1878**, 1080); B. J. Grosjean (*J. Chem. Soc.* **35**, 341; *Monit. scient.* [3] **9**, 1314; *Ber.* **12**, 851; *J. B.* **1879**, 1070); W. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **22**, 270; *Chem. N.* **47**, 254; *J. B.* **1883**, 1606); V. Oliveri (*Gazz. chim. ital.* **14**, 453; *J. B.* **1884**, 1662); L. Weigert (*Z. anal. Chem.* **23**, 357; *Dingl.* **254**, 491; *J. B.* **1884**, 1625); G. Kraemer (*Chem. Ztg.* **9**, 247; *Ber.* **18**, *Ref.* 302; *J. B.* **1885**, 1959); F. Klein (*Z. anal. Chem.* **24**, 379; *Ber.* **18**, *Ref.* 585; *Chem. N.* **52**, 311; *J. B.* **1885**, 1959); A. Bornträger (*Z. anal. Chem.* **25**, 307; *Ber.* **19**, *Ref.* 630; *J. B.* **1886**, 1967; *Repert. anal. Chem.* **1887**, 547, 565, 581; *Z. anal. Chem.* **26**, 699; *J. B.* **1887**, 2447; *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 455); F. Gantter (*Z. anal. Chem.* **26**, 714; *J. B.* **1887**, 2447; *Ber.* **21**, (1888) *Ref.* 455); B. Haas (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **2**, 97; *C.-B.* **1888**, 1045; *J. B.* **1888**, 2604); Nienburger Weinsteinsäurefabrik (*Chem. Ztg.* **13**, 160; *C.-B.* **1889** I, 301); H. Heidenhain (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 681; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 455; *C.-B.* **1889** I, 455); P. Boessneck (*Chem. Ztg.* **13**, 356; *C.-B.* **1889** I, 555); N. v. Lorenz (*Chem. Ztg.* **13**, 693; *C.-B.* **1889** II, 209); R. Gans (*Z. angew. Chem.* **1889**, 669; *C.-B.* **1890** I, 359); J. Tóth (*Chem. Ztg.* **14**, 63; *C.-B.* **1890** I, 446); J. Wolfmann (*Chem. Ztg.* **14**, 220; *C.-B.* **1890** I, 545); J. Telbisz (*Chem. Ztg.* **14**, 347; *C.-B.* **1890** I, 742); Lampert & Co. (*Chem. Ztg.* **14**, 903; *C.-B.* **1890** II, 279); B. Philips & Co. (*Z. anal. Chem.* **29**, 577; *C.-B.* **1890** II, 980); J. Schäfer (*Chem. Ztg.* **22**, 255, 269, 404; *C.-B.* **1898** I, 1040; II, 134); Möslinger (*Chem. Ztg.* **22**, 321; *C.-B.* **1898** I, 1209); F. Eckstein (*Chem. Ztg.* **22**, 351; *C.-B.* **1898** I, 1310); Chem. Fabrik, vorm. Goldenberg, Geromont & Co. (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 312, 382; **47**, (1908) 57; *C.-B.* **1898** II, 394); **1908** I, 891); A. Hubert (*Monit. scient.* [4] **16** I, 19; *C.-B.* **1902** I, 335); C. Ehrmann u. H. Lovat (*Oesterr. Chem. Ztg.* **5**, 121; *C.-B.* **1902** I, 1028); P. Carles (*Ann. chim. anal. appl.* **11**, 58; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, 571; *C.-B.* **1906** I, 967; II, 822; *J. Pharm. Chim.* [6] **25**, 617; *C.-B.* **1907** II, 1116); E. Pozzi-Escot (*Compt. rend.* **146**, 1031; *C.-B.* **1908** II, 101). — 7. *In Backpulvern*: R. O. Brooks (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, 813; *C.-B.* **1904** II, 921). — 8. *In Fruchtsäften*: W. Mestrezat (*Compt. rend.* **143**, 185; *C.-B.* **1906** II, 715). — 9. *Neben Alkohol und Glycerin*: A. Heiduschka u. G. Quincke (*Arch. Pharm.* **245**, 458; *C.-B.* **1907** II, 1870). — 10. *Neben anderen organischen Säuren*: G. Schnitzer (*Dingl.* **164**, 132; *C.-B.* **1862**, 316; *Z. anal. Chem.* **1**, 384; *Z. Chem.* **1862**, 314; *J. B.* **1862**, 626). — 11. *Neben Traubensäure und Mesoweinsäure*: Chr. Winther (*Z. physik. Chem.* **56**, 465, 719; *C.-B.* **1906** II, 1674). — 12. *Neben Citronensäure*: E. Fleischer (*Dingl.* **214**, 175; *Arch. Pharm.* [3] **5**, 97; *J. B.* **1874**, 1032); A. H. Allen (*Pharm. J. Trans.* [3] **6**, 6; *J. B.* **1875**, 968; *Z. anal. Chem.* **16**, 251; *J. B.* **1877**, 1080); R. Warington (*Monit. scient.* [3] **6**, 561; *J. B.* **1876**, 1011); A. Bornträger (*Staz. sperim. agrar. ital.* **31**, 117; *Z. anal. Chem.* **37**, 477; *C.-B.* **1898** II, 138, 874). — 13. *Neben Apfelsäure*: C. T. Barfoed (*Z. anal. Chem.* **7**, 403; *J. B.* **1868**, 886). — 14. *Neben Bernsteinsäure*: Makowka (*Riedels Berichte* **1908**, 44; *C.-B.* **1908** I, 2207). — 15. *Neben Äpfel- und Bernsteinsäure*: J. v. Ferentzy (*Chem. Ztg.* **31**, 1118; *C.-B.* **1907** II, 2083); L. Gowing-Scopes (*Analyst* **33**, 315; *C.-B.* **1908** II, 2038). —

16. *Neben Bernsteinsäure und Milchsäure*: F. Bordas, Joulin u. von Raczkowski (*J. Pharm. Chim.* [6] **7**, 407; *C.-B.* **1898** I, 1040).

γ) *Trennungen.* — 1. *Von Gallium*: Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **98**, 781; *J. B.* **1884**, 1601). — 2. *Von racemischer und i-Weinsäure*: A. F. Hollemann (*Rev. trav. chim. Pays-Bas* **17**, 66; *C.-B.* **1898** I, 930). — 3. *Von Citronensäure*: J. S. Ward (*Pharm. J. Trans.* [3] **19**, 380; *J. B.* **1888**, 2573). — 4. *Von anderen organischen Säuren in Früchten und Gemüsen:* J. M. Albahary (*Compt. rend.* **144**, 1232; *C.-B.* **1907** II, 427).

Anwendung der Polarisation zur Best. von Weinsäure in Handelsprodukten: E. B. u. F. B. Kenrick (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, 928; *C.-B.* **1902** II, 1393). — Polarimetrische Best. von Weinsäure und ihren Salzen: F. W. Richardson u. J. C. Gregory (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, 405; *C.-B.* **1903** I, 1440). — Analyse von brausendem Natriumtartrat (gewöhnlich genannt brausendes Magnesiumcitrat oder granulierte Brausemagnesia): E. Baroni u. G. B. Guidi (*Giorn. Farm. Chim.* **54**, 49; *C.-B.* **1905** I, 902; *Boll. Chim. Farm.* **44**, (1905) 773; *C.-B.* **1906** I, 402). — Über den Einfluß der Temp. auf die Kristallisation bei Best. der Tartrate: P. Carles (*Ann. chim. anal. appl.* **7**, 121; *C.-B.* **1902** I, 1178).

C. *Linkstartrate; l-Tartrate.*

a) *Bildung.* — Bei der Spaltung der Racemate [s. S. 708].

b) *Eigenschaften.* — Die Salze stimmen mit denen der d-Weinsäure in spez. Gew., doppelter Brechung, Zus., Löslichkeit usw. völlig überein, zeigen aber bei übrigens gleicher Kristallform und gleichen Winkeln eine entgegengesetzte Hemiedrie, Thermoelektrizität und Rotation. [Das eigentümliche Verhalten des in HCl gel. Ca-Salzes bei der Polarisation s. bei diesem.] Pasteur (*Compt. rend.* **28**, (1848) 477; **29**, (1849) 297; *Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 442; **28**, (1850) 56); Biot (*Compt. rend.* **29**, (1849) 433; *Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 99). — Optische Eigenschaften: Sénarmont (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 391; *Pogg.* **86**, 35; *Compt. rend.* **33**, 447; *Instit.* **19**, 363; *J. B.* **1851**, 165). — Eine übersättigte Lsg. von l-Ammoniumnatriumtartrat kristallisiert nicht, wenn sie mit einem Kristalle des d-Tartrats berührt wird. Gernez (*Compt. rend.* **63**, 843; *Instit.* **34**, 362; *J. Pharm.* [4] **5**, 111; *Z. Chem.* [2] **2**, 754; *J. B.* **1866**, 400; *Ann.* **143**, (1867) 376; *Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 123; *J. prakt. Chem.* **100**, (1867) 315). Gleiche Teile von l- und d-Tartrat derselben Base vereinigen sich beim Lösen in W. sofort zu Racemat. Pasteur.

c) *Konstitution.* — Die l-Tartrate zeigen dieselbe Zus. und gleichen Gehalt an H_2O wie die d-Tartrate.

D. *Mesotartrate; Antitartrate; inaktive Tartrate.*

a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Neutralisation der gelösten Säure mit l. Basen. V. Dessaignes (*Compt. rend.* **55**, 769; *Instit.* **30**, 382; *Ann. Suppl.* **2**, 246; *Z. Chem.* **1862**, 719; *J. B.* **1862**, 805; *J. prakt. Chem.* **89**, 312; *C.-B.* **1863**, 337). — 2. Durch Umsetzung von $K_2H_4C_4O_6$ mit anderen Salzen. V. Dessaignes; S. Tanatar (*Ber.* **13**, (1880) 1384); A. Kekulé u. R. Anschütz (*Ber.* **14**, (1881) 714); S. Przybytek (*Ber.* **17**, (1884) 1413).

b) *Eigenschaften.* — Meist schön kristallisiert. V. Dessaignes; S. Tanatar. — Die sauren NH_4- und K-Salze sind viel leichter l. in W. als die entsprechenden der d-Weinsäure und Traubensäure. V. Dessaignes. — Das Ca-Salz kristallisiert mit 3 Mol. H_2O. R. Anschütz (*Ann.* **226**, (1884) 198). — Leitfähigkeit der Kaliumsalze: C. A. Bischoff u. P. Walden (*Ber.* **22**, (1889) 1820); P. Walden (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 466).

c) *Nachweis, Bestimmung und Trennung der Mesoweinsäure.* α) *Nachweis.* — Mikrochemischer neben Rechtsweinsäure und Traubensäure: A. F. HOLLEMANN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **17**, 66; *C.-B.* **1898** I, 930).

β) *Bestimmung.* — Neben Rechtsweinsäure und Traubensäure: CHR. WINTHER (*Z. physik. Chem.* **56**, 465 u. 719; *C.-B.* **1906** II, 1674).

γ) *Trennung.* — Von Rechtsweinsäure und Traubensäure: A. F. HOLLEMANN.

KOHLENSTOFF UND STICKSTOFF.

In diesem Kapitel werden behandelt: Cyanide und die Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze von Cyanwasserstoff, Kohlensäure, Carbaminsäure, Essigsäure, Oxalsäure und den Weinsäuren. — Spezialübersichten, soweit nötig, im Text.

I. Cyanide.

Ia. Cyanide im allgemeinen. A. *Bildung und Darstellung.* a) *Aus Cyanwasserstoffsäure.* — 1. Durch Neutralisation der gelösten Säure mit l. Basen. Um eine wss. Lsg. von Alkalihydroxyd (die frei von CO_2 sein muß) vollständig in eine solche von Alkalicyanid zu verwandeln, fügt man so lange HCN hinzu, bis $MgSO_4$-Lsg. nicht mehr gefällt wird. F. v. ITTNER (*Beitr. zur Gesch. der Blausäure, Freiburg u. Konstanz* **1809**). — 2. HCN scheidet aus den Lsgg. einiger Metalloxyde (wie von Ag_2O) das Cyanid als Nd. aus, gibt aber mit den meisten anderen wss. Lsgg. des Cyanids. F. v. ITTNER.

b) *Aus $Hg(CN)_2$.* — Alkalicyanide durch Fällen von $Hg(CN)_2$ mit primären Alkalisulfiden. NIMMO; F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* **4**, (1834) 91).

c) *Mit KCN.* — Durch Fällen von Metallsalz-Lsgg.

d) *Mit Hilfe von Stickstoff bzw. Luftstickstoff.* α) *Unter Verwendung von Metallen.* — KCN bildet sich beim Überleiten von CO_2 und N über erhitztes Kalium. H. DELBRÜCK (*J. prakt. Chem.* **41**, 161; *Ann.* **64**, 296; *Pharm. C.-B.* **1847**, 667; *J. B.* **1847/48**, 473). Alkalicyanide werden durch direkte Einw. von C, N und Alkalimetall dargestellt. Die Einw. erfolgt bei viel niedrigerer Temp. und gibt weit bessere Ausbeute als bei Anwendung von Ätzalkalien oder Alkalikarbonaten. Der Prozeß wird in einer vertikalen Retorte ausgeführt, die in eine Feuerung eingebaut ist. Das geschm. Na fließt von oben durch einen Trichter mit Heberverschluß zu, und das geschmolzene Cyanid fließt unten durch einen ebensolchen Trichter ab. Die Gase treten an den Seiten oder oben in die Retorte ein, in welche Holzkohle ohne Unterbrechung des Prozesses durch einen Trichter nachgefüllt werden kann. Die Retorte wird entweder mit Holzkohle beschickt, wobei gasförmiger N zugeführt wird, oder mit Porzellan oder Fe, wobei man N und einen gasförmigen Kohlenwasserstoff in die Retorte treten läßt. H. Y. CASTNER (*Engl. P.* 12218 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 572; *C.-B.* **1895** II, 699). — Metallcyanide entstehen, wenn durch H reduziertes Fe und eine organische Sub-

stanz mit metallischem Na in N erhitzt werden. IRA REMSEN (*Am. Chem. J.* **3**, 134; *Chem. N.* **44**, 54: *J. B.* **1881**, 200).

β) *Im Eisenhochofen.* — Aus dessen Rissen quoll ein fl. Gemisch von ungefähr gleichen Teilen KCN und K_2CO_3 heraus. TH. CLARK (*Phil. Mag. J.* **10**, 729; *Pogg.* **40**, 315; *J. prakt. Chem.* **11**, (1837) 124). In einem Hochofen, der mit h. Gebläseluft und Holzkohle betrieben worden war, fand sich im Gestell eine Kohle, welche neben Fe und Pb eine salzige M. enthielt. Nachdem sie mit W. übergossen 4 Wochen lang sich selbst überlassen worden war, zeigte sie sich mit einer nach HCN riechenden kleisterartigen M. umgeben (welche mit Kristallen von $K_3Fe(CN)_6$ gemengt war, noch KCN, CNKO, K_2CO_3, K_2SiO_3 und K_2MnO_4 [neben KCN? GMELIN (*4. Aufl. dieses Handb.*, IV, 303)], aber keine Chloride enthielt). Das KCNO war wohl aus KCN durch stärkeren Luftzutritt während des Schmelzens, das $K_3Fe(CN)_6$ wohl erst nach dem Begießen mit W. aus KCN und beigemengten Fe-Salzen gebildet worden. Also hatte die Luft im Ofen den zur B. des KCN nötigen N geliefert. ZINCKEN u. BROMEIS (*J. prakt. Chem.* **25**, 246; *Pogg.* **55**, (1842) 89). Der N konnte ebenso gut von der Holzkohle selbst geliefert werden, welche, da das Holz eine eiweißartige Materie enthält, keineswegs frei von N ist. GMELIN. In dem mit geschlossener Brust, mit h. Luft und mit Holzkohle betriebenen Eisenofen von Mariazell in Steiermark bildet sich KCN reichlich, zum Teil am Lichtloche, zum Teil in den Röhren, durch welche die Gase auf der Gicht streichen. Aus dem Lichtloche fließt ein weißes Salz ab, welches zu Zapfen erstarrt und aus einem Gemenge von KCN, KCNO, K_2CO_3, $K_3Fe(CN)_6$, Fe, C-haltigem Fe und Kohle besteht; zugleich setzt sich dasselbe Salz, durch Kohle grau gefärbt, oberhalb des Lichtloches an. In den Röhren für die Gichtgase setzt sich (ohne Zweifel durch Verdichtung des bläulichen Rauches, der beim Betrieb mit h. Luft aufsteigt) ein schwarzes Salz an, das dieselbe Beschaffenheit zeigt, nur daß darin das C-haltige Fe und die Kohle vorherrschen. REDTENBACHER (*Ann.* **47**, (1843) 150).

γ) *Unter Verwendung von Metalloxyden und -Karbonaten bzw. anderen Salzen.* — Die Alkali- und Erdalkalimetalle werden in Cyanide übergeführt 1. wenn man ihre Oxyde, Hydroxyde oder Karbonate mit Kohle in einer nicht oxydierenden Atm. (N) glüht, wobei ein Zusatz von fein verteiltem Fe, das als Übertragungsmittel des C wirkt, vorteilhaft ist; 2. wenn man die Sulfate oder Sulfide der Alkalimetalle mit $CaCO_3$ und Kohle in N erhitzt; 3. wenn die Alkalisulfate oder -Sulfide mit Kohle und einem den S bindenden Metalle (Fe, Zn, Cu) oder auch mit CaO oder mit einem Gemenge der Metalle und CaO in N geglüht werden; 4. wenn die Erdalkalimetallsulfide mit Kohlenwasserstoffen erhitzt und die entstehenden Oxyde oder Karbonate nach 1. behandelt werden. Holzkohle oder Stoffe (Koks, Sägespäne u. dgl.), welche nach dem Glühen poröse Kohle hinterlassen, werden mit den betr. Alkali-Lsgg. getränkt, getrocknet und geglüht. Die Kohle kann auch noch mit einer Lsg. von $FeSO_4$ oder $FeCl_2$ imprägniert werden. Die unter 3. genannten Metalle können als solche in Pulverform oder als Oxyde zugesetzt werden. Das Glühen findet in dicht verschließbaren Retorten statt, in welche Röhren zum Durchleiten von N münden. Der N wird aus atmosphärischer Luft gewonnen, indem diese durch ein System von Röhren geleitet wird, in welchen sie ihren O an Alkalisulfide, besonders BaS, abgibt, mit deren Lsg. poröse Substanzen getränkt sind. Anstatt atmosphärischer Luft werden auch die Feuergase aus der Esse, nach der Befreiung von CO_2, SO_2 usw. durch $Ca(OH)_2$, über die Stoffe geleitet. Wenn diese nicht mehr wirksam sind, können sie durch einfache Reduktion in einem Flammenofen regeneriert werden. V. ADLER (*D. R.-P.* 12351 (1880); *Chem. Ztg.* **4**, (1880) 177; *Dingl.* **240**, 163; *Ber.* **14**, 1126; *J. B.* **1881**, 1260). Die Überführung der Verbb. der Alkali- und Erdalkalimetalle in Cyanide durch den N der Luft gelingt gut nur bei Ggw. C enthaltender Gase (Kohlenwasserstoffe, CO oder Gemenge beider), wobei Metalle, welche den C zu binden und zu übertragen vermögen, wie Fe, Mn, Cr, Ni, Co, außerordentlich begünstigend wirken. Den cyanbildenden Gasen [Bereitung des Kohlenwasserstoffe enthaltenden N s. Original] muß eine große Oberfläche dargeboten werden. Zu dem Zweck wird aus einem l. Salz mit W. und feinem Holzkohlenpulver, Graphit, Kokspulver oder Sägemehl eine dicke sirupartige Fl. gebildet, in die erbsen- bis faustgroße Stücke eines als Träger geeigneten Körpers (Holz,

Holzkohle, Koks usw.) eingetragen werden, sodaß die Fl. einen Überzug auf dem Rücken bildet. Eine unl. Verb. wird mit K_2CO_3, Na_2CO_3, Borax, oder mit Teer oder harzigen Substanzen vermischt. Das Metall wird der Mischung beigemengt, oder in Form eines Salzes, das beim Erhitzen für sich oder unter Mitwirkung von Wasserdampf Oxyd zurückläßt, in Lsg. zur Imprägnierung benutzt. V. Adler (*D. R.-P.* 18945 (1881); *Ber.* **15**, (1882) 1776). Man leitet N über das in einer Porzellanröhre stark glühende Gemenge von gleichen Teilen K_2CO_3 und reiner (von N freier) Zuckerkohle. Es geht zuerst CO, am Schlusse nur N über. Im kohligen Rückstande findet sich so viel KCN, daß hierbei von 100 T. des angewandten K_2CO_3 12 T. in KCN umgewandelt worden sind. Bei Anwendung von Na_2CO_3 wird viel weniger NaCN gebildet. Fownes (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 412). Beim Glühen von K_2CO_3 und Zuckerkohle in N ist schwache aber deutliche B. von KCN wahrzunehmen. H. Delbrück (*J. prakt. Chem.* **41**, 161; *Ann.* **64**, 296; *Pharm. C.-B.* **1847**, 667; *J. B.* **1847/48**, 473). Bei mäßiger Rotglut wird kein KCN erhalten; bei einer Temp., bei welcher K mit dem CO verdampft, nur eine zweifelhafte Spur; mengt man aber K_2SO_4 dem K_2CO_3 bei, so zeigt sich deutlich B. von KSCN. Erdmann u. Marchand (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 413). Viel weniger beweisend sind folgende Verss. und Beobachtungen, bei welchen eine N enthaltende Kohle verwendet wurde, also vielleicht nur diese den zur B. von KCN nötigen N lieferte: N, durch ein glühendes Gemenge von Holzkohle und K_2CO_3 geleitet, gibt wenig HCN; noch weniger gibt Luft, jedoch so viel, daß das aus 20 T. K_2CO_3 gebildete KCN 1 T. Berlinerblau zu liefern vermag. Desfosses (*J. Pharm.* **14**, (1823) 280). Wenn man ein Gemenge von 2 T. Koks oder Steinkohle, 2 T. K_2CO_3 und 1 T. Eisenfeile in einem offenen Gefäße an der Luft glüht, so erhält man mehr KCN, als wenn man eine N-reiche Tierkohle mit K_2CO_3 und Fe in denselben Verhältnissen in einem bedeckten Gefäße glüht. Hierbei liefern 100 T. Koks 17.5 T. Berlinerblau. Thompson (*Athenäum*; *J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 413). Berzelius fragt mit Recht, ob nicht der N von der Steinkohle herrühre. Gmelin. — Ist die Temp. so hoch, daß K_2CO_3 reduziert wird, so verwandelt es sich vollständig in KCN. H. Rieken (*Ann.* **79**, 77; *Pharm. C.-B.* **1851**, 750; *J. prakt. Chem.* **54**, 133; *Instit.* **19**, 382; *J. B.* **1851**, 377). Um beim Überleiten von N über mit Alkalikarbonat getränkte Kohle dieselbe Menge von Cyanid zu erhalten, muß man bei Na_2CO_3 viel stärker erhitzen, als wenn man K_2CO_3 anwendet. Possoz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, 301; *J. B.* **1859**, 268). Die Darst. leidet hauptsächlich an dem Übelstande, daß eine so hohe Temp. nötig ist. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). Die zur B. nötige Temp. liegt nicht unter Rotglut. Die Ggw. von freiem O wirkt störend. W. in geringer Menge hindert die B. nicht. Überschuß und Ggw. von CO_2 sind schädlich. Die langdauernde Berührung von N mit der Kohle ist weniger von Wichtigkeit als die gründliche Vermischung aller an der Rk. teilnehmenden Stoffe. Grundbedingung ist die Ggw. einer starken Base; unter gewissen Umständen kann NH_3 die Base vertreten und so die B. von NH_4CN bewirken. Alkalien sind vorzuziehen, besonders KOH, weil die Salze des K bei niedrigerer Temp. reduziert werden als die des Na. Unter den alkal. Erden ist $Ba(OH)_2$ am geeignetsten. NH_3 und Cyanide entstehen aller Wahrscheinlichkeit nach unter sonst gleichen Verhältnissen bei verschiedenen Tempp. und verschiedenem Gehalte der Gase an W. Die Ggw. von CO und anderen reduzierend wirkenden Gasen ist im allgemeinen von günstigem Einflusse. Kohlenwasserstoffe gestatten unter Umständen die B. von Cyaniden sogar bei Abwesenheit von Basen. Die Wrkg. von SO_2 und H_2S dürfte kaum günstig sein. A. A. Brenemann (*J. Am. Chem. Soc.* **11**, (1889) 32; *Z. angew. Chem.* **1890**, 173; *Ber.* **23**, *Ref.* 546; *C.-B.* **1890** I, 548). Beim Glühen eines Alkalikohlengemisches in Ggw. von Luftstickstoff wird dem O insoweit der Zutritt gestattet, wie zu einer lokalen Verbrennung

der Kohle notwendig ist, sodaß Verbrennung von Kohle und B. von Cyanid räumlich und zeitlich zusammenfallen. Die Ausbeute wird hierdurch ergiebiger. J. PFLEGER (*D. R.-P.* 88115 (1894); *C.-B.* **1896** II, 911). — Die B. von Cyanid beim Überleiten von N über ein glühendes Gemenge von KOH oder K_2CO_3 und C ist unabhängig von einem Wassergehalt der Substanzen. Wählt man statt der Porzellanröhren innen mit Bleisilikat glasierte Röhren, so bildet sich kein KCN, weder mit feuchtem noch mit trockenem N, und das dem Gemenge von KOH und Kohle zugefügte KCN verschwindet in solchen Röhren bei Glühhitze. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **52**, 326; *Dingl.* **149**, 56; *J. B.* **1858**, 231). Mit zunehmendem Drucke wird die Cyanbildung viel energischer, K bewirkt in viel höherem Maße als Ba die direkte Vereinigung des C mit N. So lieferten in 15 Min. bei heller Rotglut ein inniges Gemisch von 3 T. krist. $Ba(OH)_2$ mit 1 T. Holzkohle in N bei gewöhnlichem Druck 0.005 g HCN; unter 10 Atm. 0.026; unter 50 Atm. 0.064; unter 60 Atm. 0.081. Ein Gemisch von gleichen Teilen K_2CO_3 und Kohle gab in 15 Min. bei heller Rotglut unter gewöhnlichem Drucke in N 0.236 g HCN; bei 25 Atm. in $13^1/_2$ Min. 0.034 g; der Vers. mußte nach $13^1/_2$ Min. abgebrochen werden, da durch die Rk. der glühende Kohlestab aufgelöst worden war; als dasselbe Gemisch in N unter 62 Atm. zu heller Rotglut erhitzt wurde, war die Rk. so heftig, daß nach wenigen Sekunden der glühende Kohlestab aufgelöst war. W. HEMPEL (*Ber.* **23**, (1890) 3390; *C.-B.* **1891** I, 125). Man schm. ein Alkali und bläst N und fein zerteilte Kohle bzw. Kohlenwasserstoffe hindurch. G. PETSCHOW (*D. R.-P.* 94114 (1896); *C.-B.* **1897** II, 1167). — Die Holzkohle wird mit W, Mo, Cr, Ti, U, Mn gemischt oder mit deren Verbb. getränkt. Die Retorte aus Ni oder Co wird vor Angriff geschützt. Die Retorte passiert ein Strom von N oder von NH_3-Gas; geschm. K_2CO_3 fließt in entgegengesetzter Richtung über die Holzkohle. Das entstandene KCN wird teilweise abdestilliert, teilweise in gewissen Zwischenräumen durch Auslaugen aus dem Inhalte der Cylinder genommen. Die Retorte aus Ni oder Co ist von einer ebensolchen umhüllt und ruht in einem etwas geneigt angeordneten Gefäße aus feuerfestem Thon. Füllt man den Zwischenraum zwischen beiden Retorten mit Wassergas an, so diffundiert dieses bei der hohen Temp. ins Innere der Retorte und wirkt hierdurch dem zerstörenden Einflusse der Schmelze entgegen. J. W. SWAN u. A. KENDALL (*D. R.-P.* 87780 (1895); *C.-B.* **1896** II, 816; *Engl. P.* 3509 (1895); *J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 273; *C.-B.* **1897** II, 375). Das Brennen der Gemische von Kohle mit Karbonaten, Hydroxyden usw. wird zweckmäßig in Kapseln von ovalem Querschnitt ausgeführt. W. FELD (*D. R.-P.* 149803 (1901); *C.-B.* **1904** I, 974). Beim Glühen von Na_2CO_3 mit möglichst fein verteiltem Fe unter Luftzutritt bilden sich 10% bis 25% Cyanid; andere Metalle (wie Mg, W, Cr und Ni) wirken weit schwächer als Eisen. E. TÄUBER (*Ber.* **32**, (1899) 3150; *C.-B.* **1900** I, 66).

Beim Überleiten von atmosphärischer Luft über ein glühendes Gemenge von BaO und Kohle wird sehr leicht $Ba(CN)_2$ gebildet. MARGUERITTE u. SOURDEVAL (*Compt. rend.* **50**, 1100; *Répert. Chim. appl.* **2**, 170; *J. prakt. Chem.* **81**, 192; *Z. Chem.* **1860**, 176; *C.-B.* **1860**, 719; *Dingl.* **157**, 73, 316; *Kosmos* **16**, 642; *J. B.* **1860**, 224). Witherit wird mit Koks oder Holzkohle und Pech zu Briketts geformt, die man in einer reduzierenden Flamme erhitzt, bis das Pech verkokt und aus dem $BaCO_3$ sämtliches CO_2 ausgetrieben ist. Dann wird die M. in einem Ringofen gebrannt. Die mit den Bruchstücken angefüllte Kammer wird mittels eines etwa 1400° h. Gasstroms, welcher möglichst reich an N, möglichst arm an CO_2, O und Wasserdampf ist, erhitzt. Als Gase eignen sich besonders die aus den Absorptionsapparaten für CO_2 der Ammoniaksodafabrikation entweichenden. Man läßt im gleichen Gasstrome erkalten und zieht die Steine mit W. aus. L. MOND (*Engl. P.* 433 (1882); *D. R.-P.* 21175 (1882); *Ber.* **15**, (1882) 2638; **16**, 979; *Dingl.* **248**, 366; *J. B.* **1883**, 1684). Man benutzt einen Ofen mit zwei vertikalen Kammern, die unten verbunden sind. Die eine Kammer enthält Koks, die andere eine Ba-Verb. und Koks. $Ba(CN)_2$ sammelt sich in einem Raume unterhalb der Barytkammer und kann durch Einblasen von W.-Dampf in NH_3 verwandelt werden. Es ist vorteilhaft, dem Gemenge K_2CO_3 oder Na_2CO_3 zuzusetzen. W. MAC DONNELL MACKEY (*Engl. P.* 18792 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 967; *C.-B.* **1896** I, 342). Man erhitzt das Gemenge in einem N- oder Luftstrome durch den elektrischen Lichtbogen. J. B. READMAN

(*Engl. P.* 6621 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 36; *C.-B.* **1895** I, 940). Die Tendenz zur Aufnahme von N fällt vom Ba zum Ca ab:

Gemenge	Zustand des N	T. in °C.	% Cyanid	% Cyanamidsalz
$BaCO_3 + 3C$	trocken	1050 bis 1100	23.44	1.6
$(BaCO_3 + 3C) + 10\%\ BaCl_2$	"	900 bis 950	1.9	
"	"	900 bis 950	1.0	
"	"	950 bis 1000	10.6	1.25
"	"	950 bis 1000	15.6; 15.8	1.2
"	"	1050 bis 1100	35.3	1.8; 2.6
"	"	1050 bis 1100	38.5	2.4
"	"	1200 bis 1250	48.7	4.5
"	"	1200 bis 1250	47.1	6.9
"	feucht	900 bis 950	Spur	
"	"	950 bis 1000	1.26; (1.29)	
"	"	950 bis 1000	{ 1.8; 1.86 2.0; 2.08	1.55; (1.58)
"	"	1050 bis 1100	21.1; (21.5)	5.8; (5.9)
"	"	1050 bis 1100	27.1; (27.7)	5.4; (5.6)
"	"	1200 bis 1250	30.1; (30.7)	15.1; (15.4)
$(BaCO_3 + 3C) + 30\%\ BaCl_2$	trocken	1050 bis 1100	25.4	0.7
"	"	1050 bis 1100	16.4; 16.2	0.8
$SrCO_3 + 3C$	"	1200 bis 1250	1.4	0.8
$(SrCO_3 + 3C) + 10\%\ SrCl_2$	"	850 bis 900		
"	"	900 bis 950	0.4; 0.4	0.2
"	"	950 bis 1000	0.9; 0.8	0.7
"	"	1050 bis 1100	2.5	2.4
"	"	1200 bis 1250	10.7	10.9; 10.8
"	feucht	950 bis 1000		0.19; (0.21)
"	"	1050 bis 1100		0.8; (0.85)
"	"	1200 bis 1250	{ 3.4; (3.6) 3.2; (3.4)	11.2; (12.1) 10.8; (11.7)
$(SrCO_3 + 3C) + 30\%\ SrCl_2$	trocken	1050 bis 1100	9.24	2.65
"	"	1050 bis 1100	6.4	1.6
$CaCO_3 + 3C$	"	1350 bis 1400		
$(CaCO_3 + 3C) + 10\%\ CaCl_2$	"	1050 bis 1100		
"	"	1200 bis 1250		
"	"	1200 bis 1250		
"	"	1350 bis 1400		0.2
"	feucht	1200 bis 1250		
$(CaCO_3 + 3C) + 30\%\ CaCl_2$	trocken	1200 bis 1250	0.2; 0.2	1.4
"	"	1200 bis 1250	0.4	1.5
"	"	1350 bis 1400	0.4; 0.3	1.6
"	"	1350 bis 1400		0.9; 0.9
"	feucht	1200 bis 1250		

W. vermindert die Rk. des Karbonat-Kohle-Gemisches. O. KÜHLING (*Ber.* **40**, 310; *C.-B.* **1907** I, 610). Zusätze von mehr als 2% $BaCl_2$ setzen die Temp. herab, bei der N absorbiert wird; nämlich:

Substanzgemisch	T. in °C	% Cyanid	% Cyanamidsalz
$BaCO_3 + 3C$	920 bis 930	0.0	0.0
"	970 bis 980	4.7	2.4
"	1020 bis 1030	17.1	4.4
"	1070 bis 1080	31.1	5.2
"	1120 bis 1130	40.3	5.9
"	1170 bis 1180	40.4	4.4
"	1170 bis 1180	43.9	

Substanzgemisch	T. in °C	% Cyanid	% Cyanamidsalz
$BaCO_3 + 3C + 10\% BaCl_2$	920 bis 930	0.8	0.0
„	970 bis 980	5.5	1.5
„	1020 bis 1030	16.8	2.8
„	1020 bis 1030	16.6	
„	1070 bis 1080	23.9	3.0
„	1070 bis 1080	20.3	3.6
„	1120 bis 1130	33.6	3.4
„	1170 bis 1180	39.7	4.3
$BaCO_3 + 3C + 20\% BaCl_2$	920 bis 930	0.8	Spur
„	970 bis 980	6.9	1.4
„	1020 bis 1030	9.6	1.9
„	1020 bis 1030	8.6	1.8
„	1070 bis 1080	19.1	2.4
„	1120 bis 1130	25.0	2.7
„	1170 bis 1180	27.4	3.8
$BaCO_3 + 3C + 30\% BaCl_2$	920 bis 930	0.26	0.0
	970 bis 980	1.2	0.0
	1020 bis 1030	8.1	0.0
	1070 bis 1080	14.5	1.8
	1120 bis 1130	19.8	2.2
	1170 bis 1180	24.0	2.8

Bei den Tempp., bei welchen das $BaCO_3$-C-Gemisch auch ohne Zusatz von $BaCl_2$ Stickstoff bindet, ist eine den quantitativen Verlauf begünstigende Wrkg. der Zusätze nicht zu erkennen. Die Ausbeute an Cyanid ist bei den $BaCl_2$-haltigen Gemischen entweder annähernd die gleiche wie bei dem zusatzfreien Material oder geringer. O. Kühling u. O. Berkhold (*Ber.* **41**, 28; *C.-B.* **1908** I, 604). S. a. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik (*D. R.-P.* 190955 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1999). Das auf gewöhnliche Weise erhaltene Alkali- oder Erdalkalicyanid wird in sd. Lsg. mit CO_2 behandelt, der dadurch entwickelte HCN verflüssigt und durch Neutralisation mit NaOH in NaCN verwandelt. J. D. Gilmour (*Engl. P.* 24116 (1892); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 37; *C.-B.* **1894** I, 803; *D. R.-P.* 73816 (1893); *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 437; *C.-B.* **1894** I, 1070).

Wasserfreies Alkali- oder Erdalkalioxyd wird unter Überleiten von Luftstickstoff und an H möglichst armem Leuchtgas auf Weißglut erhitzt. Luft wird durch Überleiten über rotglühendes Cu von O befreit und der N gesammelt. Läßt man Leuchtgas über das rotglühende CuO streichen, so zerfallen die Kohlenwasserstoffe, besonders CH_4 und C_2H_4, in ein an C reicheres Gemisch von C_2H_4 und C_2H_2 und andererseits in H, der sich nebst dem ursprünglich vorhandenen H mit dem O des CuO zu H_2O verbindet. Das erhaltene Gasgemisch wird zum Trocknen und zur Befreiung von ihm noch anhaftenden Spuren von CO_2 über CaO geleitet. Die getrockneten Karbonate von K, Na oder Ba werden mit Kohle und CaO innig vermischt und in einem Cylinder, welcher an einem Ende luftdicht verschlossen und am anderen Ende mit einer Saugpumpe verbunden ist, zunächst zur Rotglut erhitzt. Über das dann weißglühende Oxyd leitet man unter leichtem Drucke N und dehydrogenisiertes Leuchtgas im Gemisch zu ungefähr gleichen Teilen. Der zu cyanierenden Mischung kann man vorteilhaft Fe-, Ni- oder Co-Granalien beifügen, welche einerseits in der Wärme die Kohlenwasserstoffe zersetzen und andererseits, da ihre Wärmeleitungsfähigkeit höher als die des Alkalis und der Kohle ist, zur schnelleren Erhitzung beitragen und den Cyanierungsprozeß beschleunigen. P. R. Vicomte de Lambilly (*D. R.-P.* 63722 (1890); *C.-B.* **1892** II, 1015). — Man erhitzt das Gemisch in einem Luftstrome, der mit Kohlenwasserstoffdämpfen beladen sein kann. Das entstandene Alkalicyanid wird verflüchtigt und aus dem Dampfe durch Abkühlung und Filtration durch Baumwolle gewonnen. J. Young (*Engl. P.* 24856 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1196; *C.-B.* **1895** I, 670). Man läßt bei 1000° gleichzeitig SO_2 und N einwirken. Hierbei wird ein Gemenge von Cyanid, Rhodanid und Hydroxyd gebildet, das man mit W. auslaugt; durch die wss. Lsg. leitet man einen vorher über glühende Kohlen geführten Luftstrom, der $BaCO_3$ fällt und gasförmigen HCN aus der Lsg. treibt; man leitet das Gas dann in Alkalilauge ein und erhält durch Eindunsten das gewünschte Cyanid. J. Finlay (*D. R.-P.* 91893 (1895); *C.-B.* **1897** II, 454). Ein geschm. Metall

oder eine glutflüssige Schlacke, welche vorzugsweise zugleich das N bindende Alkali oder Erdalkali enthält (z. B. eine wasserglashaltige M.) oder sonst eine gleichartige erhitzte M. läuft durch einen mit Generatorgas gespeisten und mit Kohle oder im Bedarfsfalle mit Kohle und Alkali bzw. Erdalkali beschickten Reaktionsraum, wo die Behandlung mit Luftstickstoff stattfindet. [Technische Ausführung s. Original.] H. MEHNER (*D. R.-P.* 151644 (1900); *C.-B.* **1904** I, 1505).

δ) *Unter Verwendung von Acetylen oder Karbiden.* — Man entzündet ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen C_2H_2 und N in einem Kolben durch den Induktionsfunken und leitet den bei der Verbrennung gebildeten HCN in Alkalilauge ein. A. K. HUNTINGTON (*Engl. P.* 14855 (1895); *D. R.-P.* 93852 (1896); *C.-B.* **1897** II, 454 u. 1166). — Über Verwendung von C_2H_2 enthaltenden Gemischen s. a. im vorhergehenden Absatz. — Man leitet über Karbide der alkalischen Erden oder der Alkalien ein Gemisch von N und W.-Dampf bei erhöhter Temp. Hat man den Karbiden metallisches Fe beigemengt, so erhält man Ferrocyanide. N. CARO u. A. FRANK (*D. R.-P.* 88363 (1895); *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 816; *C.-B.* **1896** II, 1016). Bei Abwesenheit von W.-Dampf ist gebundener N, z. B. als NH_3 oder als NO, zu verwenden. N. CARO u. A. FRANK (*D. R.-P.* 92587 (1895); *C.-B.* **1897** II, 654). Der inaktive N kann auch durch absichtlich der Reaktionsmasse beigegebene oder darin erzeugte Oxyde zur B. von Cyan angeregt werden. N. CARO u. A. FRANK (*D. R.-P.* 95660 (1896); *C.-B.* **1898** I, 813). Bei der Einw. von N auf Karbide finden sich in den Reaktionsmassen noch andere N-Verbb., welche ebenfalls in Cyanide übergeführt werden können, wenn man die Reaktionsmasse mit den Oxyden, Hydroxyden, Karbonaten und dergl. der Alkalien, Erdalkalien, oder von Mg erhitzt oder schm., noch unter Zusatz von Kohle, wenn es sich um die Umwandlung auch des zweiten At. N des Cyanamids in Cyanid handelt. A. FRANK u. N. CARO (*D. R.-P.* 116088 (1898); *C.-B.* **1900** II, 1222). — Das Karbid wird zunächst durch Erhitzen mit grob gekörntem Koks bis über seinen Schmp. in feine Verteilung gebracht; man läßt dann so weit abkühlen, daß das Karbid gerade erstarrt, und behandelt die poröse Masse mit N. Hierdurch wird die Ausbeute an Cyanid erhöht. THE AMPÈRE ELECTRO-CHEMICAL COMPANY (*D. R.-P.* 149594 (1900); *C.-B.* **1904** I, 974). Alle Karbide der Erdalkalien lassen sich in Cyanverbb. überführen, wenn sie mit irgendeinem Chlorid in N geglüht werden. $FeCl_2$ ist besonders geeignet. GES. FÜR STICKSTOFFDÜNGER (*D. R.-P.* 163320 (1901); *C.-B.* **1905** II, 1059). S. a. G. REININGER (*D. R.-P.* 166719 (1904); 167033 (1904); 168939 (1904); *C.-B.* **1906** I, 718, 722 u. 1301). — Ein Karbid wird in geschm. Alkalihydroxyd unter gleichzeitigem Einleiten von N eingetragen. G. WOLFRAM (*D. R.-P.* 101374 (1898); *C.-B.* **1899** I, 1118). Leitet man bei der Darst. von Alkalimetallen aus CaC_2 und Alkalifluorid über das Rk.-Prod. (Alkalikarbid), um die Verbrennung zu verhindern, N, so geht ein Teil des Alkalikarbids in Cyanid über, das durch Auslaugen aus dem Rückstande gewonnen werden kann. CHEM. FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 138368 (1901); *C.-B.* **1903** I, 428).

Vorläufiger Bericht über Arbeiten auf dem Gebiete der Cyaniddarstellung und Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngezwecke: CYANID-GESELLSCHAFT (*Z. angew. Chem.* **16**, 520; *C.-B.* **1903** II, 225). — Geschichte und Übersicht: F. WYATT (*Eng. Min. J.* **60**, 123; *Chem. Ztg.* **19**, *Rep.* 282; *C.-B.* **1895** II, 1016). Übersichten: A. NEUBURGER (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1761, 1810, 1843; *C.-B.* **1906** I, 791); P. F. FRANKLAND (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 175; *C.-B.* **1907** I, 1291). — S. a. noch C. A. FAURE (*Engl. P.* 6058 (1882); *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 57); J. YOUNG (*Engl. P.* 16046 (1884); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 273).

ε) *Mit Hilfe von Ammoniak, dessen Verbb. und von Amiden sowie Nitriden.* — S. a. S. 721, 722 und 736 ff.). — NH_3 liefert in der Glühhitze mit Kohle, selbst Graphit, oder CO oder organischen Verbb. NH_4CN, bei Ggw. von Alkali KCN. GMELIN. Leitet man NH_3 durch stark glühende Kohle, so geht NH_4CN in die gekühlte Vorlage über. CLOUET (*Ann. Chim.* **11**, (1791) 30; *Crell. Ann.* **1796** I, 45); BONJOUR (*J. Polyt. Cah.* **3**, 436; *Scher. J.* **2**, (1799) 621); LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] **1**, (1841) 117; *Ann.* **36**, (1840) 64; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 232). Hierbei entsteht zugleich CH_4 nach: $4NH_3 + 3C = 2NH_4CN$

$+ CH_4$. Kuhlmann (*Ann.* **38**, (1841) 62). Leitet man trockenes NH_3 über sorgfältig gereinigte Holzkohle, welche in einer Glasröhre auf die höchste mittels eines Gasofens erreichbare Temp. erhitzt wird, so entsteht neben wenig NH_4CN ein Gemenge von H und N (im Mittel mit 77 Vol. H und 23 Vol. N) und keine Spur Kohlenwasserstoff. C. Weltzien (*Ann.* **132**, 224; *J. B.* **1864**, 296; *C.-B.* **1865**, 287). Zwischen 1000° und 1100° bildet sich beim Überleiten von NH_3 über Kohle stets NH_4CN. Die Ausbeute ist bei Anwendung eines Gemenges von NH_3, H und N größer:

	Mischung ccm	Temp.	Zeit Minuten	N des NH_3	HCN	N des HCN	Ausbeute in %
I.	NH_3 = 1000 H = 8000 N = 1000	1100°	8	0.627	0.3535	0.1902	30.6
II.	NH_3 = 200 H = 5000 N = 500	1025° bis 1050°	8	0.12	0.175	0.094	78.5
III.	NH_3 = 200 H = 5000 N = 500	1100°	8	0.12	0.200	0.1076	89.66
IV.	NH_3 = 400 H = 10000 N = 1000	1075° bis 1100°	15	0.24	0.390	0.210	87.5

Die Maximalausbeute findet bei 1100° und bei Anwendung eines Gasgemenges statt, in welchem das NH_3 gleich $^1/_{26}$ des Gemenges von 1 N:10 H ist. Unter diesen Bedingungen bilden sich mindestens 70% des N im NH_4CN aus dem freien N des Gemisches, d. h. aus dem N der Luft. D. Lance (*Compt. rend.* **124**, 819; *C.-B.* **1897** I, 1093). Wegen der notwendigen hohen Temp. werden nur 4% des NH_3 in Cyanid und Cyanat umgewandelt, während der Rest fast vollständig zers. wird. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). In der Praxis verliert man 75% von dem N des NH_3 durch Dissoziation des letzteren. Um dies zu verhüten, benutzt man NH_3 gewissermaßen nur als Überträger für die wirksamen Reaktionsgase H und N. Der Prozeß verläuft danach folgendermaßen: $2NH_3 + 2H + 2C = C_2(NH_4)_2$ und: $C_2(NH_4)_2 + 2N = 2NH_4CN$. An Stelle von N und H lassen sich von O befreite Luft oder Kohlenwasserstoffe (C_2H_2, C_2H_4, CH_4) verwenden. Zur Darst. von KCN oder NaCN bringt man das vollständig erstarrte NH_4CN mit alkoh. KOH oder NaOH zusammen: KCN oder NaCN fällt als kristallinisches Pulver aus, während NH_3 frei wird. $K_4Fe(CN)_6$ stellt man unter kontinuierlicher Einw. von Fe-Spänen und Abfalleisen durch Aufkochen von KOH mit dem NH_4CN dar (Entw. von NH_3). Zur Darst. von Berlinerblau behandelt man eine Lsg. von Fe in HCl (Ferroferri-Lsg.) mit NH_4CN bei 60°. D. Lance u. R. L. E. de Bourgade (*D. R.-P.* 100775 (1897); *C.-B.* **1899** I, 766). Bei der Gewinnung von NH_4CN durch Überleiten NH_3-haltiger Gasgemenge über glühende Kontaktmassen ist die Ggw. von W.-Dampf schädlich, da er Veranlassung zu Verlusten an NH_3 gibt. Um ihn zu entfernen, leitet man die Gasgemische (zumeist bei der trockenen Dest. von Materialien, die organisch gebundenen N enthalten) in Sieb- oder Kettentürmen (wie sie z. B. bei der Karbonisation von Rohsodalaugen angewendet werden) stark alkal. gemachten, an den Ketten oder dergl. herabrieselnden Kühlflüssigkeiten entgegen. Hierdurch werden auch die freien Säuren aus dem Gasstrome entfernt und die flüchtigen Basen aus ihren Salzdämpfen ausgelöst und dem Gasstrome einverleibt. Diesen führt man noch durch mit CaO oder anderen hygroskopischen und stark alkal. Stoffen beschickte Skrubber. E. R. Besemfelder (*D. R.-P.* 120264 (1900); *C.-B.* **1901** I, 1125). Um die Ausbeute zu steigern, wird der im Cyanerzeuger verbleibende Rest von NH_3 enthaltenden Gasen durch cyanfreies Reaktionsgas in einen anderen im Gange befindlichen Erzeuger gedrängt, während nach Anheizung des ersten Erzeugers auf Weißglut in ihm enthaltene Verbrennungsgase oder Luft, bevor wieder NH_3 enthaltendes Gas eingeleitet wird, in den Schornstein verdrängt werden. E. R. Besemfelder (*D. R.-P.* 122144 (1900); *C.-B.* **1901** II, 379).

NH_3-Gas liefert beim Durchleiten mit CO durch eine glühende Röhre NH_4CN nach: $2NH_3 + CO = NH_4CN + H_2O$. Kuhlmann. Man leitet trockenes NH_3

und eine flüchtige oder gasförmige Kohlenstoffverbindung zusammen mit H über ein katalytisches Mittel, z. B. über stark erhitzten platinierten Bimsstein. Die Temp., auf welche man das Kontaktmittel erhitzen muß, schwankt mit der Natur der angewandten Kohlenstoffverbindung, und muß um so höher sein, je komplizierter die Konstitution der Kohlenstoffverbindung ist. So verlangt z. B. CO_2 eine höhere Temp. als CO, Benzin eine höhere als C_2H_2, C_2H_5OH eine höhere als CH_3OH usw. Bei Anwendung von CO muß etwa bis zur hellen Rotglut erhitzt werden. Man benutzt etwa gleiche Vol. NH_3, der flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen und H, trocknet, mischt die Gase sorgfältig vor dem Zutritt zum Katalysator und leitet den gebildeten HCN in Alkalilauge ein. H. Ch. Woltereck (*D. R.-P.* 151130 (1903); *C.-B.* **1904** I, 1306).

Die Umwandlung von Metallen in Cyanide kann außer durch N [s. S. 719] auch durch NH_3 erfolgen, das man in die Retorten einführt. H. Y. Castner (*Engl. P.* 12219 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 572; *C.-B.* **1895** II, 700). Die Rk. erfolgt dann nach: $2NH_3 + 2C + 2Na = 3H_2 + 2NaCN$. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). Zuerst wird trockenes NH_3 über Na bei 300° bis 400° geleitet, und darauf wird das entstandene $NaNH_2$ [s. S. 729] mit Kohle geschmolzen, wobei NaCN und H entstehen. H. Y. Castner (*Engl. P.* 21732 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 968; *C.-B.* **1896** I, 342). KCN bildet sich beim Überleiten von CO_2 und NH_3 über erhitztes Kalium. H. Delbrück (*J. prakt. Chem.* **41**, 161; *Ann.* **64**, 296; *Pharm. C.-B.* **1847**, 667; *J. B.* **1847/48**, 473).

Ein glühendes Gemenge von Kohle und KOH wird beim Darüberleiten von NH_3 mit der größten Leichtigkeit in KCN verwandelt. Desfosses (*J. Pharm.* **14**, (1828) 1280); Kuhlmann. Man mischt Alkalikarbonate mit Kohle und behandelt sie bei dunkler Rotglut mit NH_3, wobei sich Alkalicyanate bilden. Wird dann die M. auf helle Rotglut erhitzt, so wirkt die Kohle unter Cyanidbildung ein. Zur Gewinnung von KCN wird die Schmelze mit A. extrahiert oder zunächst mit W. ausgezogen, worauf man aus der Lsg. das KCN mit A. abscheidet. Anstatt NH_3 überzuleiten, kann man den Alkalikarbonaten auch N enthaltende organische Substanzen beimischen und so das NH_3 im Entstehungszustande wirken lassen. W. Siepermann (*D. R.-P.* 38012 (1886); *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 180; *J. B.* **1887**, 2566). Der mechanische Transport der M. in den Glühröhren wird vermieden, und die Bewegung erfolgt einzig und allein durch die Schwere. Die Schmelze wird bei der Darst. von KCN systematisch ausgelaugt, bis die Lauge eine D. von etwa 1.4 zeigt, und darauf mit K_2CO_3 versetzt. Bei gewöhnlicher Temp. der Lauge scheidet sich sofort, sonst beim Erkalten der größte Teil des KCN aus. W. Siepermann, H. Grünberg u. H. Flemming (*D. R.-P.* 51562 (1889); *Ber.* **23**, (1890) *Ref.* 518). Trockenes NH_3 wird durch ein erhitztes Gemisch von 55 bis 60 T. trockenem K_2CO_3, 20 bis 25 T. Kohle und 20 T. KCN, welch letzteres dazu dient, um den F. der Mischung herabzusetzen, gepreßt. An Stelle von NH_3 kann man auch die flüchtigen Anteile von Kerosinschieferöl, Torfteer oder Knochenöl anwenden. Man unterbricht den Prozeß, sobald ein Produkt mit 70% KCN gebildet ist, und erhält reines KCN durch Sublimation. G. T. Beilby (*Engl. P.* 4820 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 744, 1004; *C.-B.* **1892** II, 983; **1893** I, 630). Das Alkali kann durch Erdalkalikarbonat ersetzt werden. J. E. Chaster (*Engl. P.* 15942 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 967; *C.-B.* **1896** I, 342). — Man schm. ein Alkali und bläst NH_3 und fein zerteilte Kohle bzw. Kohlenwasserstoffe hindurch. G. Petschow (*D. R.-P.* 94114 (1896); *C.-B.* **1897** II, 1167). Verwendet man mit Alkalilauge getränkte Kohle, so muß deren Trocknen unter Luftabschluß vorgenommen werden. Stassfurter Chem. Fabrik, vormals Vorster & Grüneberg, A.-G. (*D. R.-P.* 126441 (1900); *C.-B.* **1902** I, 76). Man dämpft die grob zerkleinerte Kohle, kocht mit W. oder sehr verd. Lauge aus und tränkt dann mit einer starken Alkali-Lsg. so lange unter kontinuierlicher Zirkulation der letzteren, bis das von der Kohle aufgesaugte W. völlig durch Lauge ersetzt ist. Stassfurter Chem. Fabrik, vormals Vorster & Grüneberg, A.-G. (*D. R.-P.* 126442 (1900); *C.-B.* **1902** I, 76). Man leitet über ein erhitztes Gemisch von Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ mit Zn, Mn oder Pb Ammoniak, wobei Rk. z. B. nach: $NH_3 + Na_2CO_3 + Zn = NaCN + NaOH + ZnO + H_2O$ erfolgt. Durch Beigabe von etwas Kohle wird das gebildete Ätzalkali und das ZnO in Alkali-

karbonat und Zn, d. h. in die Ausgangsmaterialien, übergeführt. J. J. HOOD u. A. G. SALAMON (*D. R.-P.* 87613 (1894); *C.-B.* **1896** II, 768; *Engl. P.* 21239 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1195; *C.-B.* **1895** I, 670). — Enthält das Gemenge von Kohle und K_2CO_3 zugleich Eisenfeile, so entsteht beim Durchleiten von NH_3-Gas $K_4Fe(CN)_6$. Läßt man die Dämpfe des NH_3, die sich beim Glühen von 1000 T. Knochen in einer eisernen Retorte entwickeln, durch ein mit konz. KOH getränktes und bis zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und Eisenfeile streichen, so lassen sich aus diesem Gemenge 0.86 T. Berlinerblau darstellen. JACQUEMYNS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 7, 296; *Ann.* **46**, 236; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 26).

Man leitet ein Gemenge von CO und NH_3 mehrfach durch ein in einer Retorte erhitztes Gemisch aus 100 T. KOH und $22^1/_2$ T. Kohle, bis alles absorbiert ist. R. L. BARR, J. MACFARLANE, E. J. MILLS u. S. YOUNG (*Engl. P.* 3092 (1892); *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 602; *C.-B.* **1893** II, 958). So werden 26% des NH_3 in Cyanverbb. verwandelt, während der Rest vollständig verloren wird; außerdem werden die eisernen Zylinder sehr schnell zerstört. Es scheint nicht möglich zu sein, daß sich unter diesen Bedingungen zunächst aus CO und NH_3 Formamid bildet, welches in HCN verwandelt wird, sondern wahrscheinlich wird zunächst K frei, und dieses bildet KNH_2, das mit CO nach: $KNH_2 + CO = KCN + H_2O$ und: $KNH_2 + H_2O = KOH + NH_3$ reagiert. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694).

Man läßt NH_3-Gas, welches auch mit flüchtigen, nicht oxydierenden NH_3-Verbb., oder mit CO, H, Kohlenwasserstoffen oder anderen nicht oxydierenden Gasen gemengt sein kann, auf ein Gemisch von Alkalisulfid, Schwefelleber oder diese bildenden Substanzen einwirken. Wird dem Reaktionsgemische fein verteiltes Fe zugesetzt, so wird Ferrocyanid gewonnen. NH_3 liefert schon bei 700° bis 800° Cyan, während N viel höhere Tempp. erfordert. Ein Gemenge von Schwefelleber und Kohle, in dessen Schmelze man $(NH_4)_2SO_4$ einträgt, gibt nicht KCN, sondern KSCN. J. GROSSMANN (*D. R.-P.* 121555 (1900); *C.-B.* **1901** II, 68).

Ein Karbid wird in geschm. Alkalihydroxyd unter gleichzeitigem Einleiten von NH_3 oder N-Verbb. eingetragen. G. WOLFRAM (*D. R.-P.* 101374 (1898); *C.-B.* **1899** I, 1118). Man leitet über das Rk.-Prod. aus CaC_2 und Alkalifluorid [vgl. S. 725] Ammoniak. CHEM. FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*D. R.-P.* 138368 (1901); *C.-B.* **1903** I, 428).

Glüht man in einer Retorte überschüssige Kohle mit NH_4Cl und entweder mit CaO, oder besser mit PbO (weil dieses das NH_3 erst in der Glühhitze entwickelt und sein Überschuß 2 H-At. des NH_3 oxydiert), so destilliert NH_4CN über. VAUQUELIN (*Scher. J.* **2**, (1799) 626); BUCHOLZ; SCHRADER (*Scher. J.* **2**, (1799) 628 u. 631); F. v. ITTNER. NH_4Cl bildet beim Glühen mit Kohle oder Graphit und K_2CO_3 Kaliumcyanid. SCHEELE. Ebenso erhält man durch Glühen von 1 T. NH_4Cl mit 8 T. rohem Weinstein [welcher allerdings ein N-haltiges Ferment enthält, GMELIN] sehr viel KCN. DIVE (*J. Pharm.* **7**, (1821) 487).

Beim Schmelzen von K mit Stücken von Ammoniumkarbonat wird KCN gebildet. H. DELBRÜCK (*J. prakt. Chem.* **41**, 161; *Ann.* **64**, 296; *Pharm. C.-B.* **1847**, 667; *J. B.* **1847/48**, 473). Ein glühendes Gemenge von Kohle und KOH wird beim Überleiten von verdampftem $(NH_4)_2CO_3$ mit der größten Leichtigkeit in KCN verwandelt. DESFOSSES (*J. Pharm.* **14**, (1828) 280); KUHLMANN. Gibt man in den unteren verschlossenen Teil eines eisernen Rohres 100 T. Hirschhorn, und darüber ein Gemenge von 50 T. K_2CO_3 und 25 T. Kohle, und bringt man zuerst das Gemenge zum Glühen, dann das Hirschhorn, so lassen sich aus der erkalteten M. 10 T. Berlinerblau darstellen; glüht man dagegen ein Gemenge von 100 T. Hirschhorn mit 50 T. K_2CO_3, so erhält man nur 5.4 T. Berlinerblau. Wendet man statt des Hirschhorns getrocknetes Ochsenblut an, so gibt es nach dem ersten Verf. 20, nach dem zweiten nur 11.7 T. Berlinerblau. DESFOSSES.

$NaNH_2$ nimmt beim Glühen Kohle auf unter B. von NaCN nach: $NaNH_2 + C = NaCN + H_2$. E. DRECHSEL u. R. KRÜGER (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, 77; *J. B.*

1880, 414). Die Synthese von Alkalicyaniden aus Alkalimetall, NH_3 und Kohle wird dadurch in einem Prozesse ausführbar, daß man intermediär Dialkalicyanamid bildet und dieses erst durch Einw. von Kohle in Alkalicyanid überführt. Es wird Alkalicyanid eingeschmolzen und darauf die ber. Menge Alkalimetall und Kohle eingetragen. Bei einer Temp., welche gerade genügt, um das Cyanid fl. zu erhalten, wird ein NH_3-Strom durch das Gemisch geleitet. Dabei entsteht aus dem Metall und dem NH_3 Alkaliamid, das sich im Entstehungszustande sofort zu Dialkalicyanamid umsetzt, und an dieses addiert sich die Kohle, indem Cyanid entsteht. Damit die letztere Rk. sich quantitativ vollzieht, muß gegen Schluß die Temp. des Reaktionsgemisches etwas erhöht werden. Der große Vorteil dieses Verf. ist der, daß das bei höherer Temp. sehr leicht zersetzliche Amid dadurch, daß es im Momente seines Entstehens von dem vorgeschlagenen Cyanide aufgenommen und in das viel beständigere Cyanamid übergeführt wird, vor der Zers. geschützt wird und so bei der höheren Temp. quantitativ in Cyanid übergeführt werden kann. Außerdem ist die Apparatur sehr einfach. DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDE-ANSTALT, VORM. ROESSLER (*D.R.-P.* 126241 (1900); *C.-B.* **1901** II, 1184). Vgl. a. H. Y. CASTNER (*D. R.-P.* 90999 (1894); *C.-B.* **1897** I, 1191). Oder man hält unter teilweisem oder gänzlichem Fortfall des Vorschlagens von Cyaniden nur im ersten Teile des Prozesses die Temp. so niedrig, daß sämtliches sich bildende $NaNH_2$ im Momente seines Entstehens sofort in Cyanamid übergeführt wird. In dem Maße, in dem letzteres gebildet wird, muß die Temp. entsprechend dem höheren F. dieses Körpers langsam bis auf schließlich etwa 600° erhöht werden. Bei dieser Temp. ist noch kein wesentlicher Verlust durch Zers. von Alkaliamid zu befürchten. Ist sämtliches Na, welches auch in Form von Legierungen (z. B. mit Pb) verwendet werden kann, in Cyanid umgewandelt, so wird die Temp. so weit (bis auf etwa 800°) erhöht, daß nach: $Na_2N_2C + C = 2NaCN$ die Umwandlung in Cyanid eintritt. An Stelle von Kohle in fester Form können auch andere C enthaltende Stoffe, welche C mechanisch oder chemisch gebunden halten und im Sinne der obigen Gleichung leicht abzugeben imstande sind, verwendet werden. Man bläst die Stoffe in fein verteilter Form mit dem NH_3-Strome in das Metallbad ein. DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDE-ANSTALT, VORM. RÖSSLER (*D. R.-P.* 148046 (1901); *C.-B.* **1904** I, 64). — In geschm. Na wird bei 400° in schnellem Strome ein aus NH_3 und der äq. Menge C_2H_2 bestehendes Gasgemisch eingeleitet. Hierbei zerlegt sich das C_2H_2 in H und in C. Letzterer reagiert, unter allmählicher Steigerung der Temp. bis auf etwa 550°, wie oben. Ist das Metall völlig in Dinatriumcyanamid übergeführt, so steigert man die Temp. bis auf etwa 750° bis 800° und setzt die ber. Menge Kohle zur Überführung in Cyanid zu. Anstatt C_2H_2 können auch andere gasförmige oder vergasbare fl. oder feste Kohlenwasserstoffe verwendet werden. DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDE-ANSTALT, VORM. RÖSSLER (*D. R.-P.* 149678 (1901); *C.-B.* **1904** I, 908). — $NaNH_2$ wird beim Erhitzen in CO in NaCN verwandelt. BEILSTEIN u. GEUTHER (*Ann.* **108**, 88; *J. B.* **1858**, 118). — Wird zu der Schmelze von $NaNH_2$ und KCNO ausgeglühte Zuckerkohle gemischt und die M. dann in N eine Zeitlang geschmolzen, so enthält die erkaltete Schmelze Cyanide in beträchtlicher Menge. E. DRECHSEL u. R. KRÜGER.

Beim Erhitzen von PN_2H mit Alkalikarbonaten und Kohle auf Kirschrotglut. R. VIDAL (*Monit. scient.* [4] **11**, II, 571; *C.-B.* **1897** II, 517; *D. R.-P.* 95340 (1897); *C.-B.* **1898** I, 542). — Beim Glühen von PN_2H mit primären Alkalioxalaten oder mit $H.CO_2H$ bei 150° bis 200° nach: $PN_2H + 2H.CO_2H = H_3PO_4 + 2HCN$. H. R. VIDAL (*D. R.-P.* 101391 (1898); *C.-B.* **1899** I, 960).

Das durch Glühen von Borax und NH_4Cl erhaltene BN wird mit K_2CO_3 und Kienruß innig gemengt und der Dunkelrotglut ausgesetzt. Hierbei findet folgender Vorgang statt: $4BN + 3K_2CO_3 + 2C = 4KCN + K_2B_4O_7 + CO_2$. Zur Darst. von Alkaliferrocyaniden werden Eisenfeilspäne zugesetzt. J. R. MOISE (*D. R.-P.* 91708 (1895); *C.-B.* **1897** II, 1516). — Ein Gemenge von Mg_3N_2 oder Ca_3N_2, Alkalikarbonat und Kohle gerät beim Erhitzen ins Glühen, das sich unter B. von Alkalicyanid fortsetzt, ohne daß äußere Wärmezufuhr nötig wäre. Um eine gute Ausbeute zu erhalten, muß man den O der Luft möglichst ausschließen und die Stoffe nach: $Mg_3N_2 + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + 3MgO$ reagieren lassen. Es ist nicht nötig, die Nitride

vorher zu isolieren. Man erhält gleichfalls gute Ausbeuten, wenn man Mg (oder Ca) nach: $3Mg + 2N + Na_2CO_3 + C = 2NaCN + 3MgO$ bei erhöhter Temp. reagieren läßt. O. SCHMIDT (*D. R.-P.* 176080 (1905); *C.-B.* **1906** II, 1670).

Bei Ersatz des Alkalikarbonats durch das Metall kann eine fast beliebige Menge N in Alkalicyanid verwandelt werden. Das Erdalkalimetall, insbesondere Mg, wirkt offenbar als Kontaktsubstanz und veranlaßt eine schnelle und energische Absorption des N bei niedriger Temp., vielleicht nach: $3Mg + 2N = Mg_3N_2$ und: $Mg_3N_2 + 2Na + 2C = 3Mg + 2NaCN$. Es gelingt auf diese Weise, das Na nahezu quantitativ in NaCN zu verwandeln und, z. B. bei Anwendung von 1 Mol. Mg auf 4 Mol. Na leicht, eine nahezu völlige Umwandlung des N in NaCN zu erzielen. O. SCHMIDT (*D. R.-P.* 180118 (1905); *C.-B.* **1907** I, 1163). Alle Titanstickstoff-Verbb. (das Nitrid aus $TiCl_4$ und NH_3, das sogen. Kohlenstoffstickstoff- oder Cyanstickstofftitan) liefern in glatter Rk. Cyanide oder Cyanamide, wenn sie mit Oxyden, Karbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen der Alkalien oder Erdalkalien oder Gemischen derselben in Ggw. von C (dieser kann als Ruß, Kohle oder C enthaltende Verbb., wie Pech usw., beigemischt oder auch während der Rk., z. B. durch Einleiten von C abscheidenden Gasen, zugeführt werden) mit oder ohne Zusatz von Flußmitteln erhitzt oder geschm. werden. Dabei liefern die Alkalien nur Cyanide, BaO gibt ein Gemenge von $Ba(CN_2)$ und Cyanamidsalz, CaO fast ausschließlich letzteres. BADISCHE ANILIN- U. SODA-FABRIK (*D. R.-P.* 200986 (1907); *C.-B.* **1908** II, 838).

f) *Mit Hilfe von Stickstoffsauerstoffverbindungen.* — NO, N_2O_3 und HNO_3 bilden bei der Einw. auf organische Verbb., auch wenn diese keinen N enthalten, häufig NH_4CN oder KCN. GMELIN. — Wird ein Gemisch von 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. N_2O über hellrotglühende Kohle geleitet, so entsteht HCN nach: $2NH_3 + N_2O + 4C = 4HCN + H_2O$. Da H_2O unter B. von Wassergas weiter auf die glühenden Kohlen wirkt, müssen die letzteren im Überschusse vorhanden sein. Das Gemisch von HCN und Wassergas läßt man über ein Gemenge gleicher Mol. von K_2CO_3 und Na_2CO_3 streichen. L. ROEDER u. H. GRÜNWALD (*D. R.-P.* 132909 (1901); *C.-B.* **1902** II, 235). — Wird C_2H_4 im Gemenge mit überschüssigem NO über erhitzten Platinschwamm geleitet, so entsteht NH_4CN, unter heftigstem Glühen des Pt-Schwamms, neben H_2O, CO_2 [wohl als NH_4-Salz? GMELIN] und N. — Aus einem Gemenge von NO mit überschüssigem A.-Dampf entsteht durch rotglühenden Platinschwamm (kalter wirkt nicht ein), unter Absatz von Kohle, NH_4CN neben W. und $(NH_4)_2CO_3$. — Der Dampf von $NO_2.OC_2H_5$ erzeugt, wenn der Pt-Schwamm auf 400° erhitzt ist, NO, wenn er aber glüht, H_2O, NH_4CN, CO, CH_4 und Kohle. KUHLMANN (*Ann.* **29**, (1839) 284). — KCN entsteht beim Überleiten von NO über glühendes sogen. Kohlenoxydkalium. H. DELBRÜCK (*J. prakt. Chem.* **41**, 161; *Ann.* **64**, 296; *Pharm. C.-B.* **1847**, 667; *J. B.* **1847/48**, 473). — Beim Überleiten eines Gemenges von N_2O_3 und H enthaltendem C_2H_6 über glühendes Cr_2O_3 findet keine Spur von Cyanbildung statt. C. WELTZIEN (Ann. **132**, 224; *J.-B.* **1864**, 296; *C.-B.* **1865**, 287). — Die Lsgg. mehrerer organischer Ag-Salze in HNO_3 geben beim Kochen einen flockigen Nd. von AgCN, welches bei weiterem Kochen wieder verschwindet; je weniger NO_2 sich beim Kochen entwickelt, desto mehr AgCN fällt nieder. LIEBIG (*Ann.* **5**, (1833) 285). — Ein Gemenge von KNO_3, geschm. $CH_3.CO_2K$ und K_2O oder K_2CO_3 verpufft bei 350° unter B. von viel KCN. Letzteres entsteht noch reichlicher beim Erhitzen eines Gemenges von Kienruß, KNO_2, $CH_3.CO_2K$ und Kaliumkarbonat. ROUSSIN (*Compt. rend.* **47**, 875; *Instit.* **26**, 400; *Dingl.* **151**, 67; *J. B.* **1858**, 231; *C.-B.* **1859**, 32). Beim Erhitzen von $CH_3.CO_2Na$ mit KNO_3 und Na_2CO_3 oder mit $NaNO_2$ bildet sich Cyanid, z. B. nach: $CH_3.CO_2Na + NaNO_2 = NaCN + NaHCO_3 + H_2O$. W. KERP (*Ber.* **30**, 610; *C.-B.* **1897** I, 910). — Trägt man ein Gemenge von 1 T. KNO_3 und 2 T. gereinigtem Weinstein (überschüssigem Weinstein oder $CH_3.CO_2K$, SCHINDLER (*Repert.* **31**, (1825) 277)) in einen glühenden Tiegel, so enthält die M. nach

dem Verpuffen viel KCN. Guibourt (*J. Pharm.* **5**, (1819) 58). Durch Reduktion von KNO_3 erhält man wegen der großen Mengen abzuspaltenden O nur geringe Mengen von Cyaniden. Bessere Resultate ergeben Nitrite. Seignettesalz mit einem Viertel seines Gew. KNO_3 gibt im Maximum 5% KCN. Wasserfreies $CH_3.CO_2Na$ mit einem Nitrit liefert 30% Cyanid. 4 T. Weizenmehl, 1 T. KNO_3 und 3 T. MgO, innig gemischt und zu Würfeln gepreßt, geben bis zu 15% KCN. Aus Sulfocyanid wird durch Glühen mit CaO und Kohle wechselnde Ausbeute erhalten. N-haltige Abfälle geben reicheres Erträgnis, wenn man der Mischung neben Alkalikarbonat noch CaO oder BaO zusetzt; auch ist es vorteilhafter, Gemenge von K_2CO_3 und Na_2CO_3, als eines der Alkalikarbonate allein anzuwenden. H. N. Warren (*Chem. N.* **69**, (1894) 186; **72**, (1895) 40; *C.-B.* **1894** I, 955; **1895** II, 442; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 761; **29**, (1896) *Ref.* 7). — Das Gemenge von KNO_3 oder KNO_2 mit überschüssiger Kohle bei Ggw. oder in Abwesenheit von Metallen, Metalloxyden oder -hydroxyden, wird in drucksicheren geschlossenen Gefäßen zur Entzündung gebracht. Hierdurch wird erreicht, daß das Gemenge auf einmal zur Glut kommt, verpufft und etwa frei gewordener N auf die schm. M. wieder einwirken kann. G. Müller (*D. R.-P.* 196372 (1907); *C.-B.* **1908** I, 1343).

g) *Mit Hilfe von Cyan und dessen Verbb.* — S. a. S. 736. — Nur sehr wenige Metalle, wie das K, nehmen beim Erhitzen in Cyangas oder HCN-Dampf das Cyan unter B. des Cyanids auf, im letzteren Falle unter Entw. von H. Mit den Erdmetallen scheint Cyan die geringste Neigung zu haben, Verbb. einzugehen. Gmelin. — Eine feuerflüssige Cyanidschmelze (z. B. $Ba(CN)_2$) wird mit einer glühenden Kathode aus Kohle unter gleichzeitigem Zuleiten von N an die Kathode elektrolysiert. An der Anode scheidet sich Cyangas ab, an der Kathode wird $Ba(CN)_2$ unter Verbrauch des zugeführten N und des C der Elektrode regeneriert. Um das erzeugte Cyan im Apparat selbst zu binden, schaltet man bei der Cyanidschmelze an der positiven Elektrode eine Verb. vor, deren Kation das Cyan aufnimmt, z. B. Natriumchlorid. H. Mehner (*D. R.-P.* 91814 (1895); 94493 (1895); *C.-B.* **1897** II, 606; **1898** II, 539). — Die Ausbeute an Cyanid beim Glühen von Cyanamidsalz der Alkalien oder Erdalkalien im Gemische mit C nach: $Na_2CN_2 + C = 2NaCN$, die sehr gering ist, wenn überhaupt Cyanid gebildet wird (so liefert $CaCN_2$ überhaupt kein Cyanid), kann durch Zusatz von trockenen oder wasserfreien Oxyden oder Karbonaten der Alkalien oder Erdalkalien auf die ber. gebracht werden. Man setzt 50% bis 100% vom Cyanamidsalze dem auf Kirschrot- bis Hellrotglut zu erhitzenden Gemische zu. Die Cyanidsalze des angewendeten Cyanamidmetalls werden auf Cyan- oder Ferrocyan-Verbb. verarbeitet. A. Frank u. N. Caro (*D. R.-P.* 116087 (1898); *C.-B.* **1900** II, 1222). — Man erhitzt die cyanhaltigen Rohmaterialen mit Zn oder Fe oder deren mit Kohle oder Karbiden gemischten Oxyden oder Karbonaten oder mit Karbiden ev. unter Zusatz von Alkalikarbonaten, um sämtliche Cyan-Verbb. in Alkalicyanide überzuführen, welche mit verflüssigtem NH_3 ausgelaugt werden, und zugleich die Verunreinigungen in fl. NH_3 unl. zu machen. P. Mascow (*D. R.-P.* 122825 (1900); *C.-B.* **1901** II, 517).

$K_4Fe(CN)_6$ setzt sich in w. neutraler Lsg. oder bei Ggw. von etwas freier Säure mit Ag- oder Cuprosalzen zu AgCN bzw. CuCN um nach: $K_4Fe(CN)_6 + 6AgNO_3 = 6AgCN + KNO_3 + Fe(NO_3)_2$ oder: $Cu_4Fe(CN)_6 + 2CuCl = 6CuCN + FeCl_2$. Durch Umsetzung mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden erhält man Doppelsalze, z. B. nach: $4CuCN + BaS = 2CuCN + Ba(CN)_2 + Cu_2S$; durch Umsetzung mit $K_4Fe(CN)_6$ ebenfalls Doppelsalze von CuCN und KCN neben Cuproferrocyanid, welches für erneute Umsetzung nach: $6CuCN + K_4Fe(CN)_6 = Cu_4Fe(CN)_6 + 2K_2Cu(CN)_3$ dient. Durch Sulfate oder Karbonate läßt sich z. B. im Baryumcuprocyanid Cu durch ein anderes Metall ersetzen, und auf diese Weise lassen sich leicht anderweitige Verbb., z. B. aus Baryumcuprocyanid und K_2SO_4 Kaliumcuprocyanid darstellen. E. Bergmann (*D. R.-P.* 55152 (1889); *Ber.* **24**, (1891) *Ref.* 430; *C.-B.* **1891** I, 855; *Engl. P.* 4095 (1890); *J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 861; *C.-B.* **1890** II, 815). — $K_4Fe(CN)_6$ gibt beim Schmelzen mit Zink KCN und $Zn(CN)_2$. Diese werden mit Alkalikarbonat oder Alkalisulfid zers. und von dem Nd. des $ZnCO_3$ oder ZnS abgezogen. Alkalicyanide werden von Alkalisulfid oder Alkalikarbonat durch Schmelzen

mit $Zn(CN)_2$ befreit. H. W. CROWTHER, E. C. ROSSITER u. G. S. Albright (*Engl. P.* 9275 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 571; *C.-B.* **1895** II, 700). Aus Ferrocyaniden und Alkalibleilegierungen. Eine Legierung von Pb und Na (weniger gut K) wird in einem eisernen Topfe unter einer Decke von Cyanid geschmolzen und mit wasserfreiem $K_4Fe(CN)_6$ oder $Na_4Fe(CN)_6$ (100 T. auf 13 T. Na) in kleinen Mengen versetzt. Nach beendeter Rk. befindet sich über geschm. Pb und reduziertem Fe eine Schicht von geschm. Alkalicyanid, die sich leicht abheben läßt. A. E. HETHERINGTON, F. HURTER u. E. K. MUSPRATT (*Engl. P.* 5832 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 271; *C.-B.* **1895** I, 1092). Die Rk. geht zuweilen glatt von statten, verläuft aber sehr unregelmäßig. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). Man glüht ein Gemenge von 65% bis 72% $K_4Fe(CN)_6$ mit etwa 20% Alkali oder Erdalkalikarbonat, 5% Holzkohle und so viel Teer, daß das Gemisch plastisch wird. Durch den Teer wird die B. von Cyanaten herabgedrückt. J. E. CHASTER (*Engl. P.* 15941 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 967; *C.-B.* **1896** I, 342; *D. R.-P.* 85756 (1895); *C.-B.* **1896** I, 1119). Das nach: $K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 4KCN + 2KCNO + Fe + CO$ entstehende Cyanat kann durch $K_4Fe(CN)_6$ nach: $2KCNO + 2K_4Fe(CN)_6 = 10KCN + 2FeO + C_4 + N_4$ zu KCN reduziert werden. Um einen Verlust an Cyan zu vermeiden, kann man auch mit einem Gemenge von Alkaliferrocyanid, NaOH und CaC_2 reduzieren. CHEM. PRODUKTEN- U. ZÜNDKAPSELFABRIK VON VICTOR ADLER (*D. R.-P.* 119957 (1900); *C.-B.* **1901** I, 1024). Man versetzt die Mutterlaugen, welche bei der Fabrikation von Ferrocyaniden aus der Gasreinigungsmasse erhalten werden, mit $FeCl_3$, um die darin enthaltenen Alkalikarbonylferrocyanide (z. B. $(CN)_5FeCOK_3$) in Form von Karbonylferroferricyanid und noch vorhandene Ferrocyanide als Berlinerblau zu fällen. Der Nd. wird mit Alkali behandelt, wobei sich $Fe(OH)_3$ abscheidet, während Alkalikarbonylferrocyanid und Alkaliferrocyanid in Lsg. gehen. Ersteres wird abfiltriert, die Lsg. zur Trockene verdampft, und der Rückstand entweder zwecks Darst. von Alkalicyaniden mit Na geglüht oder zwecks Gewinnung von Ferrocyaniden mit gepulvertem Fe bedeckt und erhitzt. J. LINDEMAN (*D. R.-P.* 112217 (1899); *C.-B.* **1900** II, 701). — Läßt man Alkalihydroxyd auf $K_2Fe_2(CN)_6$ (Everittsalz, bei Zers. von $K_4Fe(CN)_6$ mit einer Mineralsäure gebildete unl. Verb.) unter gleichzeitigem Einblasen von Luft in die kochende M. wirken, so geht die Rk. (wahrscheinlich nach: $3K_2Fe_2(CN)_6 + 6KOH + yO = 3K_4Fe(CN)_6 + Fe_3O_{3+y} + 3H_2O$) glatt, quantitativ und bei ganz geringem Überschuß von Alkalihydroxyd vor sich. GROSSMANNS CYANIDE PATENTS SYNDICATE LTD. (*D. R.-P.* 150551 (1903); *C.-B.* **1904** I, 1113). Auch Lsgg. von Alkalikarbonat in wenig mehr als der äq. Menge führen beim Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft im Überschuß die unl. Cyanverb. in kurzer Zeit quantitativ in Ferrocyanid über. Hierbei bildet sich stets rotes Ferrioxyd. GROSSMANNS CYANIDE PATENTS SYNDICATE LTD. (*D. R.-P.* 153358 (1903); *C.-B.* **1904** II, 574). Das Everittsalz wird durch Oxydation in Berlinerblau übergeführt, und das letztere durch Kochen mit Alkali in Ferrocyanid verwandelt. GROSSMANNS CYANIDE PATENTS SYNDICATE LTD. (*D. R.-P.* 156397 (1903); *C.-B.* **1904** II, 1629).

Alkalicyanide werden erhalten durch Erhitzen von Metallcyaniden bei Ggw. von zweckmäßig getrocknetem H auf anfänglich 200°, dann 350° und schließlich 500°, und Auffangen des gebildeten gasförmigen HCN in wss. Alkalihydroxyden. War im Metallcyanid etwas S vorhanden, so werden fein verteilte Metalle innig zugemischt. Neben $Cu(CN)_2$ sind $Zn(CN)_2$ und Berlinerblau als Ausgangsmaterialien vorteilhaft; bei ihrer Verwendung wird die Temp. bis auf 600° gesteigert: $Zn(CN)_2 + H_2 = Zn + 2HCN$; $Fe_7C_{18}N_{18} + 9H_2 = 7Fe + 18HCN$. Auch Alkaliferrocyanide lassen sich verwenden, Erdalkalicyanide nicht. Bei der Verwendung von Alkalieisencyaniden kann nur ein Teil des Cyans aus der Verb. abgeschieden werden. THE BRITISH CYANIDES COMPANY LTD. (*D. R.-P.* 132294 (1901); *C.-B.* **1902** II, 80).

h) *Mit Hilfe von Rhodaniden.* — S. a. bei diesen. — Beim Überleiten von H über erhitztes KSCN wird H_2S in Freiheit gesetzt und KCN gebildet, das jedoch mit fast der gleichen Menge K_2S verunreinigt ist und sich von diesem

nur schwer trennen läßt. D. J. PLAYFAIR (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 14; *Ber.* **25**, *Ref.* 431; *C.-B.* **1892** I, 526). — Man läßt unter sorgfältigem Luftabschlusse eine 20- bis 30%ige Rhodanidlösung mit überschüssiger HNO_3 in getrennten Strahlen unter Rühren in nahe zum Kp. erhitztes W. oder h. Mutterlauge von einer früheren Operation einlaufen. Der S des Rhodanids geht hierbei vollständig in H_2SO_4 über, das Cyan tritt als HCN in Freiheit. Nachdem man es durch h. W. von N_2O_3 oder NO_2 befreit hat, läßt man es von k. W. absorbieren, während NO und CO_2 entweichen, die noch etwas HCN enthalten und daher durch Kalkmilch geleitet werden. Das hieraus noch entweichende NO wird in HNO_3 verwandelt. THE UNITED ALCALI COMPANY LTD. (*D. R.-P.* 97896 (1895); *C.-B.* **1898** II, 837). Bei der Anwendung von HNO_3 und anderen N-O-Verbb. entsteht bei der Oxydation meist das Sulfocyan $C_3N_3HS_3$. Die einfache Rk.: $RSCN + 3O = RCN + SO_3$ kann bewirkt werden, wenn man verd. Lsgg. anwendet und die Rhodanidlösung allmählich zu sd. verd. HNO_3 fließen läßt, statt umgekehrt. Dann entstehen 96% bis 99% der ber. Menge HCN, gleichgültig, ob man mit Alkali- oder Calciumrhodanid arbeitet, nur ist letzteres bei der technischen Ausführung wegen der B. von $CaSO_4$ lästig. Treibt man nach der Zers. HCN und NO durch Wasserdampf aus, so erhalten die Lsgg., welche man abfließen läßt, kein Rhodanid und weniger als 1% HCN. Die Gase aus den Entwicklern bestehen aus 1 Vol. HCN auf 2 Vol. NO und kleinen Mengen CO_2 und N_2O_3. Man kondensiert zunächst N_2O_3 mit etwas W. und dann HCN mit mehr. Aus dieser Fl. wird durch Dampf HCN ausgetrieben, welcher nach der Kühlung der Hauptmenge der Gase beigemischt wird. Die nicht kondensierten Gase bestehen aus HCN und NO; sie werden in gußeiserne, mit einem Wassermantel gekühlte Gefäße geleitet, in welchen sich KOH von 75° Tw. befindet. Man muß die Absorption so leiten, daß immer ein kleiner Überschuß von Alkali vorhanden bleibt, weil sonst beim Eindampfen unter starker Zers. braun gefärbte Massen erhalten werden. Beim Eindampfen der Alkalicyanidlösung im großen Maßstabe tritt eine äußerst starke Zerstörung des Cyanids unter Entw. von NH_3 auf. Sie rührt von der B. von überhitztem W.-Dampf im Innern der großen Flüssigkeitsmenge her. Man erhält tadellos weißes Cyanid durch Eindampfen in der Luftleere. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **18**, 432; *C.-B.* **1899** II, 233). Die bei der Oxydation von Rhodaniden mit HNO_3 entstehenden Gase werden mit Alkalikarbonaten bei erhöhter Temp., am besten bei dunkler Rotglut, behandelt. Arbeitet man z. B. mit Na_2CO_3, so hält man zweckmäßig 450° ein, und behandelt methodisch mit den HCN enthaltenden Gasen. Man erhält etwa 98- bis 99%iges NaCN, das trotz Anwesenheit von O oder NO in den Gasen nur wenig NaCNO enthält. J. TSCHERNIAC (*D. R.-P.* 145748 (1902); *C.-B.* **1903** II, 1151).

Durch Einw. von CS_2 auf NH_3 bei Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd werden Rhodanide dargestellt, und diese durch Erhitzen mit Pb oder Zn und einem Alkali- oder einem Erdalkalihydroxyd in deren Cyanide übergeführt. Die Metalle werden aus den entstandenen Sulfiden regeneriert. Zur Darst. von Ferrocyaniden erhitzt man die Rhodanide mit einem Gemische von Fe mit Pb oder Zink. D. T. PLAYFAIR (*Engl. P.* 7764 (1890); *J. Soc. Chem. Ind.* **10**, (1891) 547; *C.-B.* **1891** II, 399). Beim Schmelzen von NaSCN mit Zn findet eine ziemlich heftige Rk. statt, und wenn Zn im Überschusse vorhanden ist, entweicht ein Teil dampfförmig. Aus diesem Grunde, und weil bei Ggw. eines Überschusses an Zn sich bis zu 15% $Na_2Zn(CN)_4$ bilden, ist es besser, einen kleinen Überschuß an NaSCN zu nehmen. Man löst die Schmelze auf und dampft in der Luftleere ein; das Schlußprodukt besteht aus 54.7% NaCN, 9.45% NaCNO und $H.CO_2Na$, 3.9% $Na_2Zn(CN)_4$, 4.3% NaSCN, 1.65% Na_2CO_3 und 25.0% H_2O. Die Ausbeute an NaSCN beträgt ungefähr 70% der ber. Pb bildet kein Doppelrhodanid. Sn ist nicht tauglich, weil sich SnS in KSCN leicht löst, Cu deshalb nicht, weil das Prod. ein Cuprocyanid ist. Mit gleicher Ausbeute wie das Na-Salz lassen sich auch $Ba(SCN)_2$ und KSCN in die Cyanide umwandeln, jedoch ist NaSCN billiger und gibt wegen des niedrigen At.-Gew. des Na größeren Prozentgehalt an Cyanid. D. J. PLAYFAIR (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 14; *Ber.* **25**, *Ref.* 431; *C.-B.* **1892** I, 526). Die Entschwefelung von Alkalirhodaniden durch Zn stößt auf technische Schwierigkeiten, nicht die durch Zinkstaub (65 kg auf 97 kg KSCN). Ggw. von 1% bis 2% KOH fördert den Verlauf der Reaktion. H. LÜTTKE (*D. R.-P.* 89607 (1895); *C.-B.* **1897** I, 270). — Man erhitzt Rhodanid mit fein ver-

teiltem oxydfreien Eisen auf 370° bis 430° unter Bewegung der Schmelze in geschlossenen Gefäßen. Zinkstaub ergibt Verluste, und man erhält aus der Lsg. $K_2Zn(CN)_4$ und kein reines Cyanid. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). Feilspäne, Bohrspäne usw. werden zur Reduktion von anhaftendem Oxyd mit Pech erhitzt. Man nimmt auf 70 bis 80 T. des so behandelten Fe 20 bis 40 T. Pech und 100 T. geschm. KSCN und gewinnt das verflüchtigte Rhodanid in einem Skrubber wieder. Die Schmelze, welche $K_4Fe(CN)_6$, K_2S, FeS, etwas Rhodanid und die Rückstände des Pechs enthält, wird mit h. W. aufgenommen, die filtrierte Lsg. mit CO_2 behandelt, und das $K_4Fe(CN)_6$ von dem Karbonate durch Kristallisation getrennt. Bei der Darst. der Na-Verbindung ist es besser, das Ferrocyanid vom Sulfide durch Kristallisation zu trennen und erst nachher das Sulfid durch CO_2 zu zersetzen. Das als Nebenprodukt erhaltene K_2CO_3 oder Na_2CO_3 kann zur Darst. neuer Mengen Rhodanid durch Umsetzung mit $Ca(SCN)_2$ benutzt werden. A. E. Hetherington u. E. K. Muspratt (*Engl. P.* 5830 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 271; *C.-B.* **1895** I, 1092). Beim Erhitzen einer Lsg. von KSCN oder $Ca(SCN)_2$ mit Fe-Feilspänen erfolgt erst Rk., wenn man der Lsg. $FeCl_2$ zusetzt bei 140° bis 150°: $2KSCN + 2Fe + FeCl_2 = 2KCl + Fe(CN)_2 + 2FeS$. Die Umsetzung erfolgt um so geschwinder, je feiner verteilt das Fe ist. Am besten wirkt Fe, welches durch Erhitzen von Fe_2O_3 im Leuchtgasstrome dargestellt wird. Man arbeitet in einem horizontalen Gußeisenzylinder, in welchem sich ein Rührwerk um eine horizontale Achse dreht; der Druck in dem Autoklaven steigt auf 23 bis 27 kg. Eine Umsetzung von fast der ber. Menge wird in $5^1/_2$ Stunden erreicht. Zur Darst. von Alkaliferrocyaniden kann man entweder das $Fe(CN)_2$ durch Alkalien in Lsg. bringen, wobei FeS zurückbleibt, oder man kann das FeS mit Säuren ausziehen und das $Fe(CN)_2$ dann mit Alkalien behandeln. Bei der Extraktion durch Alkalien oder Alkalikarbonate geht für je 3 oder 4 Äq. FeS 1 Äq. Alkali in Form einer wl. Verb. von Alkali mit FeS verloren. Der Verlust beträgt etwa 22% und verhindert die Benutzung des kostspieligen KOH. Wendet man NaOH an, so erhält man ein Natriumferrocyanid, welches sehr gut kristallisiert und Prismen oder Rhomboeder bildet. Bringt man zuerst das FeS mit HCl in Lsg., so entsteht mehr $FeCl_2$ als für die kontinuierliche Durchführung des Verf. erforderlich ist; der Verlust an Säure ist aber weniger teurer als der an Ätzalkali. Das nach Extraktion des FeS zurück bleibende reine $Fe(CN)_2$ wird ohne Verluste durch KOH in $K_4Fe(CN)_6$ verwandelt. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 98; *C.-B.* **1898** I, 917). Aus den bei Verwendung von Alkaliferrocyaniden oder -Rhodaniden entstehenden Schmelzen gewinnt man das neben schwammigem Fe, porösem Pb oder Zn vorhandene Alkalicyanid durch energischen Druck. Diesen kann man durch Überschichten mit Pb oder durch Zentrifugieren erzeugen. Goerlich u. Wichmann (*D. R.-P.* 87724 (1895); *C.-B.* **1896** II, 816).

Die Erhitzung von Rhodaniden mit CaO und Kohle nach: $KSCN + CaO + C = KCN + CaS + CO$ gibt, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, die Temp. zu regulieren, sehr schwankende Resultate. H. N. Warren (*Chem. N.* **69**, 186; *Ber.* **27**, *Ref.* 361; *C.-B.* **1894** I, 955). — Der nach: $CS_2 + 4NH_3 = NH_4SCN + (NH_4)_2S$ entstehende H_2S übt einen großen Druck aus, der die Ausführung des Verf. schwierig macht. Er kann dadurch vermindert werden, daß man CaO zu dem Gemisch setzt. Die Ausbeute wird durch das CaO weder vermehrt noch vermindert, wenn ein Überschuß von NH_3 zugegen ist. CS_2 und CaS reagieren am besten bei 50° bis 60° miteinander unter B. der ber. Menge von l. Thiokarbonat; letzteres wird durch die ber. Menge NH_3 nicht, wohl aber sehr gut durch einen Überschuß zersetzt. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). KSCN wird durch Erhitzen von CS_2, NH_3 und Kalkmilch in einem geschlossenen Gefäße und Fällung des CaO durch CO_2 und K_2CO_3 oder K_2SO_4 dargestellt. Das durch Eindampfen der Lsg. erhaltene trockene Rhodanid wird mit CaO und Kohle gemischt und unter Umrühren schnell und heftig erhitzt. Man läßt die M. bei Ausschluß der Luft abkühlen, laugt sie mit W. aus, fällt gel. Ca-Verbb. durch K_2CO_3 und dampft ein. J. Raschen, R. H. Davidson u. J. Brock (*Engl. P.* 24814 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 1046; *C.-B.* **1896** I, 983). Man erhitzt NH_3 und CS_2 mit $CaCl_2$-freiem Weldonschlamm in geschlossenen Gefäßen auf etwas über 100°, wobei sich $Mn(SCN)_2$, MnS und W. bilden. Durch Zusatz von CaO erhält man eine Lsg. von $Ca(SCN)_2$, die von den unl. Mn-Verbb. durch Filtration getrennt und eingedampft wird. Man kann daraus Alkalirhodanid darstellen oder $Al(SCN)_3$ durch Zusatz von $Al_2(SO_4)_3$ gewinnen, oder auch durch Eindampfen des Alkalirhodanids und Glühen mit Fe-Feilspänen $K_4Fe(CN)_6$ erhalten. Das

MnS wird an der Luft regeneriert; an Stelle von MnO_2 kann man auch $Fe(OH)_3$ verwenden. J. J. HOOD u. A. G. SALAMON (*Engl. P.* 5354 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 816; *C.-B.* **1893** I, 190).

i) *Mit Hilfe anderer organischer Stickstoffverbindungen.* — Alle N-haltigen organischen Verbindungen sowie die aus ihnen dargestellte N-haltige Kohle liefern beim Glühen mit einem Alkali viel Cyanid. Während hierbei ein Teil der Kohle dem Alkali den O entzieht, tritt 1 At. C mit 1 At. N oder organischen Substanzen an das vom O befreite Metall. GMELIN. Hierauf gründet sich die Darst. der Cyanide im großen und die Erkennung von N in den organischen Verbb. im kleinen beim Glühen derselben mit K oder mit K_2CO_3. LASSAIGNE (*J. Chim. méd.* **19**, 201; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 148). Bei der Darst. der Alkalieisencyanide erhält man gleich viel KCN, wenn man die ganze N-haltige Verb. oder wenn man nur die aus ihr durch gelindes Glühen bei Luftabschluß erhaltene Kohle mit K_2CO_3 glüht. Da sich aus der unzersetzten organischen Verb. viel NH_3 entwickelt, welches ebenfalls KCN bilden kann, so sollte man das Gegenteil erwarten; aber das NH_3 entwickelt sich hierbei schon weit unterhalb der Temp., bei welcher es mit K_2O und Kohle KCN bildet. Na_2CO_3 gibt viel weniger Cyanid als Kaliumkarbonat. DESFOSSES (*J. Pharm.* **14**, (1828) 280). Aus tierischen Stoffen bildet sich mit NaOH oder Na_2CO_3 viel weniger Cyanid als mit KOH, weil NaOH schwieriger zu Metall reduziert wird. POSSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **56**, 301; *J. B.* **1859**, 268). Man nimmt am besten ein Gemenge von KOH und NaOH. Ein Zusatz von CaO oder BaO ist vorteilhaft. H. N. WARREN (*Chem. N.* **69**, 186; *Ber.* **27**, *Ref.* 761; *C.-B.* **1894** I, 955). Um Verunreinigung des Cyanids mit den Ausgangsmaterialien oder deren Zersetzungsprodd. zu vermeiden, läßt man Dämpfe der Alkalimetalle auf die vergasten N- und C-Verbb. wirken. J. F. G. HORNIG (*D. R.-P.* 81769 (1894); *C.-B.* **1895** II, 742). — Aus käuflichem $N(CH_3)_3$ bildet sich beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr HCN, den man durch Alkali absorbiert; auch entsteht HCN, wenn man dampfförmiges $N(CH_3)_3$ über KOH oder geschm. KNO_3 leitet. X. [Ungenannter Autor.] (*Dingl.* **237**, 145; *Chem. Ztg.* **4**, 342; *Chem. Ind.* **1880**, 168; *J. B.* **1880**, 1279); E. WILLEN (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 449; *J. B.* **1884** 1740). — Cyanamid [s. a. unter g)] liefert bei vielen Rkk. Cyanide, so z. B. Kaliumnatriumcyanamid mit Zuckerkohle KCN. E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **21**, (1880) 77; *Ber.* **13**, (1880) 570). — Man leitet Dämpfe von Formamid bzw. von $H.CO_2NH_4$ in geschm. Alkalihydroxyd ein. Arbeitet man mit reinem Formamiddampfe, so genügt eine Erhitzung des Alkalihydroxyds auf 200°; ist jedoch noch $H.CO_2HN_4$ oder W.-Dampf zugegen, so muß man über 360° erhitzen. G. GLOCK (*D. R.-P.* 108152 (1899); *C.-B.* **1900** I, 1115). — Beim Erhitzen mit überschüssigem Zinkstaub werden in $Zn(CN)_2$ übergeführt: Guanidin, Biguanid, Methylbiguanid, Kreatin, KCNO, HCNO, Rhodanide, Sulfocyanäthyl, Harnstoff, Methylharnstoff, symm. Dimethylharnstoff, Äthylharnstoff, Acetylharnstoff, Thiosinaminjodür, Harnsäure, Oxamid, Dicyandiamid, Melamin, Propionitril, Phenylbiguanid, Phenylguanylthioharnstoff, Phenylharnstoff, Benzamid, Benzonitril, Theobromin, Caffeïn, Albumin, Blutfibrin, Kleber, Caseïn, Horngewebe, Hausenblase, Pepton. Keine oder nur Spuren von $Zn(CN)_2$ geben: Acetamid, Asparagin, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, festes und fl. Nitrotoluol, Dinitrotoluol, Nitronaphtalin, Aniliniumsulfat, m-Nitranilin, p-Nitranilin, symm. Ditolylharnstoff, α-Naphtylamin, o-Nitrozimmtsäure, Nitrosalicylsäure, Indigo, Cinchonin, Chinolin, Phenylhydrazin, Azobenzol. H. AUFSCHLÄGER (*Monatsh.* **13**, 268; *C.-B.* **1892** I, 936). Karbazol oder Karbazol enthaltende Anthracenrückstände werden mit der ber. Menge Alkali behufs B. von Karbazolkalium oder -Natrium erhitzt. Dieses Rohsalz wird unter langsamer Steigerung der Temp. bis auf helle Rotglut gebracht, wobei es unter Abscheidung von Kohle in KCN verwandelt wird, während geringe Mengen Karbazol, NH_3 und brennbare Gase entweichen. Bessere Ausbeute erhält man bei Ggw. eines Flußmittels, wie K_2CO_3, Na_2CO_3 usw. Durch Zusatz von Fe entstehen Ferrocyanide. CHEM. FABRIKS-A.-G. HAMBURG (*D. R.-P.* 81237 (1894); *C.-B.* **1895** II, 272).

Man verkohlt Schlempe und leitet die sich entwickelnden Gase durch ein Schamottekanalsystem, das bis auf Rot- oder Weißglut erhitzt ist. Hierdurch bildet sich direkt NH_4CN. H. REICHARDT u. J. BUEB (*D. R.-P.* 86913 (1894); *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 530; *C.-B.* **1896** II, 221); J. BUEB (*D. R.-P.* 113530 (1899); *C.-B.* **1900** II, 702). S. a. CHEMISCHE FABRIK „SCHLEMPE" (*D. R.-P.* 181508 (1906); *C.-B.* **1907** I, 1559); H. OST (*Z. angew. Chem.* **19**, 609; *C.-B.* **1906** I, 1766). — Seeschlick wird vor der Dest. mit Kohle oder C enthaltendem Material gemischt. Die flüchtigen Prodd. sind HCN und Ammoniak. KNUBLAUCH (*D. R.-P.* 139859 (1901); *C.-B.* **1903** I, 743).

k) *Mit Hilfe von Leuchtgas und anderen Gasgemischen.* — Beim Verbrennen von NH_3 enthaltendem Leuchtgas über einem Metalldrahtnetz oder in einem Röhrenlämpchen, nicht aber in einem ARGAND'schen Brenner aus Porzellan, bildet sich Cyan. L. C. LE VOIR (*J. prakt. Chem.* **76**, 445; *Dingl.* **153**, 466; *C.-B.* **1859**, 637; *J. B.* **1859**, 268). Bringt man Leuchtgas, das durch NH_3 enthaltendes W. geleitet ist, mit KOH oder Kalkmilch in Berührung, so enthalten letztere schon nach wenigen Minuten Cyanid. Richtet man die Flamme auf KOH, in welcher fein zerteiltes Fe suspendiert ist, so bilden sich $K_4Fe(CN)_6$ und $K_3Fe(CN)_6$. Zur Cyanbildung ist der Kontakt der Flamme mit der Lsg. der Base nicht erforderlich, denn wenn man die Verbrennungs-Prodd. der in einer langen Röhre brennenden Flamme durch KOH oder Kalkmilch leitet, so findet sich darin nach kurzer Zeit ebenfalls reichlich Cyanid. DE ROMILLY (*Compt. rend.* **65**, 865; *J. Pharm.* [5] **7**, 183; *J. B.* **1867**, 352; *Z. Chem.* [2] **4**, 220; *J. prakt. Chem.* **103**, 382; *Dingl.* **187**, 407; *C.-B.* **1868**, 415). S. a. LANGLOIS (*Compt. rend.* **65**, 964; *J. Pharm.* [5] **7**, 186; *J. B.* **1867**, 352) und bei NH_4CN. — Beim Verbrennen von Leuchtgas in Luft, die NO enthält. Leitet man die Verbrennungsgase durch reine verd. NaOH, so findet man in der Lsg. neben $NaNO_2$ und $NaNO_3$ beträchtliche Mengen von NaCN, welche niemals nachweisbar sind, wenn man reine oder mit O gemischte Luft im Leuchtgase verbrennt. Bei höheren Tempp. gewinnt also N eine bemerkenswerte Affinität zu C und Wasserstoff. L. ILOSVAY N. DE ILOSVA (*Bull. soc. chim.* [3] **2**, (1889) 734; *Ber.* **23**, (1890) *Ref.* 85; *C.-B.* **1890** I, 153). — Das Cyan entsteht bei der Gasfabrikation durch Umwandlung des NH_3-Stickstoffs in Cyan-Stickstoff beim Überleiten von NH_3 und H über glühenden Koks. Mit dem Rohgase geht das gebildete Cyan, und zwar, da NH_3 in bedeutendem Überschusse vorhanden ist, als NH_4CN in die Vorlagen und Apparate. Da dasselbe sehr flüchtig ist, so bleibt nur ein geringer Teil in dem kondensierten W. zurück, und zwar in Verb. mit S als NH_4SCN, während der größte Teil von dem Gase in die Kühlung mit fortgerissen wird. Auch hier setzt sich mit dem Gaswasser etwas NH_4CN ab, welches sich aber zumeist in NH_4SCN umwandelt. Das Gas gelangt durch den Exhaustor und Pelouze zu den Skrubbern noch mit dem größten Teile des Cyangehalts. Auch in den am besten konstruierten Skrubbern wird merkwürdig wenig Cyan weggenommen, da das NH_4CN durch das CO_2 des Gases in HCN und $(NH_4)_2CO_3$ zersetzt wird. Im Skrubber bleibt nur eine sehr geringe Menge NH_4SCN und $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ zurück. Aus dem Skrubber gelangt HCN in die Reinigung, wo sich neben Spuren von Rhodanid Berlinerblau bildet. Je mehr Kästen mit Reinigungsmasse man aufstellt, um so besser ist die Gewinnung des Cyans aus dem Gase. W. LEYBOLD (*J. Gasbel.* **33**, 336; *C.-B.* **1890** II, 500). Es bildet sich eine gewisse Quantität Cyanid (nach: $C_2 + 4NH_3 = 2NH_4CN + 2H_2$), welches sich in den Destillations-Prodd. als NH_4CN oder NH_4SCN vorfindet. Es ist theoretisch möglich, die Hälfte des in Form von NH_3 entweichenden N in NH_4CN und dann in Ferrocyan-Verbb. überzuführen. M. A. PENDRIÉ (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 1006; *C.-B.* **1889** I, 43). Die Ferrocyan-Verbb. aus den Rückständen der Leuchtgasreinigung werden mit $Ca(OH)_2$ ausgezogen und mit Fe-Salz gefällt. Der getrocknete Nd. wird dann, um teerige Unreinigkeiten zu entfernen, mit Petroleum oder C_6H_6 behandelt. W. V. WILSON (*Engl. P.* 314 (1878); *Ber.* **12**, (1879) 308). — Man leitet Heiz- oder Leuchtgas durch eine Suspension von gefälltem $Fe(OH)_3$ in Alkalikarbonat-Lsg. und gewinnt durch Eindampfen der Fl. Ferricyanide. W. FOULIS (*Engl. P.* 9474 (1892); *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, (1893) 511; *C.-B.* **1893** II, 703). Man wäscht das von NH_3 befreite Leuchtgas mit

einer Suspension von gefälltem $FeCO_3$ in alkal. Lsg. mittels eines Rührwerkes. Die Lsg. nimmt l. Ferrocyanide auf, welche durch Eindampfen gewonnen werden. W. FOULIS u. P. F. HOLMES (*Engl. P.* 15168 (1895); *J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 114; *C.-B.* **1896** I, 1147). Leitet man ungereinigtes Gas durch stark konz. Eisensalz-Lsg., so bildet sich eine Doppelverb. mit Ammoniumferrocyanid in unl. Form, weil der Gehalt an Fe den des im Gase enthaltenen NH_3 übertrifft. Nimmt man eine verd. Salz-Lsg., so bildet sich eine l. Verb. des Cyans mit NH_3 und Fe, deren Weiterverarbeitung infolge der Verd. sehr umständlich ist. J. BUEB (*D. R.-P.* 112459 (1898); *C.-B.* **1900** II, 827). Um das Cyan in l. Form und säurefrei zu bekommen, muß man es im Wäscher in einer Mischung von ferrifreiem Ferrosalz und 3 Äq. CaO absorbieren; man darf diese Substanzen aber erst im Wäscher selbst zusammenbringen, weil in Ggw. von Luft $Fe(OH)_2$ sich teilweise zu $Fe(OH)_3$ oxydieren, und dann die B. von unl. Berlinerblau statt l. $K_4Fe(CN)_6$ eintreten würde. Statt CaO kann man Na_2CO_3 verwenden, das zwar schneller wirkt, den Prozeß aber verteuert; zudem bekommt man bei der Verwendung von CaO keine anderen l. Salze in die Ferrocyanidlauge, und das $Ca_2Fe(CN)_6$ läßt sich sehr leicht auf alle Arten von Cyan-Verbb. verarbeiten. Die Absorption des Cyans wird beschleunigt, wenn man Ferrosalz und Kalkmilch kontinuierlich in den Wäscher einträgt. Die B. der fast wertlosen Rhodan-Verbb. findet nur bei Ggw. von NH_3 statt, wird also vermieden, wenn man zuerst das Gas möglichst von NH_3 befreit und dann die Cyanabsorption stattfinden läßt. W. FELD (*J. Gasbel.* **45**, (1902) 933; **46**, (1903) 228; **47**, (1904) 132 u. 157; *C.-B.* **1903** I, 264, 1054; **1904** I, 766 u. 907). S. a. A. O. NAUSS (*J. Gasbel.* **45**, (1902) 953; **46**, (1903) 229; *C.-B.* **1903** I, 265, 1054); J. BUEB (*J. Gasbel.* **46**, 81; *C.-B.* **1903** I, 676); W. P. JORISSEN u. J. RUTTEN (*J. Gasbel.* **46**, 716; *C.-B.* **1903** II, 1481). Da die Rohgase stets H_2S enthalten, bildet sich beim Waschen FeS; dadurch wird die Bindung des Cyans sehr verlangsamt, weil sie erst infolge einer sekundären Rk. erfolgt. Die B. von FeS wird verhindert, wenn man die zum Waschen bestimmte Fe-Verb. mit einem Ferrocyanid vorbehandelt, wodurch das in diesem vorhandene Cyan mit dem frisch zugeführten Fe, z. B. nach: $2FeSO_4 + Ca_2Fe(CN)_6 = 3Fe(CN)_2 + 2CaSO_4$, reagiert. Die Haupt-Rk. verläuft nunmehr primär nach: $3Fe(CN)_2 + 6Ca(OH)_2 + 12HCN = 3Ca_2Fe(CN)_6 + 12H_2O$. Man kann auch die frisch in den Cyanwaschprozeß einzuführende Fe-Verb. mit einer solchen Menge bereits zum Waschen von cyanhaltigem Gas benutzter Lauge oder Schlamm mischen, daß das gesamte Fe der frisch zugeführten Fe-Verbb. an Cyan gebunden wird. W. FELD (*D. R.-P.* 178635 (1906); *C.-B.* **1907** I, 859). Die Ammoniakwässer von der Leuchtgasfabrikation werden mit einem großen Überschuß von FeS behandelt, wobei das in der Lsg. enthaltene NH_4CN in $(NH_4)_2Fe(CN)_6$ übergeführt wird. Die gut abgesetzte Fl. geht nun in die Ammoniakdestillierblase; der Ausfluß aus dieser wird mit $FeCl_2$ oder $FeCl_3$ gefällt und aus den entstandenen Ndd. $Na_4Fe(CN)_6$ dargestellt. Die Ausbeute an Cyan-Verbb. ist geringer, wenn man diese aus den Ammoniakwässern isoliert, als wenn man sie aus den Gasen vor Eintritt in das W. abscheidet, wohl weil in der wss. Lsg. unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs NH_4CN in $(NH_4)_2CO_3$ verwandelt wird. J. GROSSMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 393; *C.-B.* **1908** II, 111). Bei der Gewinnung von Cyan-Verbb. aus dem im Gaswasser mit einem Ferrosalz erzeugten Nd. oder aus der Gasreinigungsmasse wird eine größere Ausbeute erzielt, wenn man mit 35- bis 40%iger Mineralsäure (H_2SO_4) bei etwa 110° vorbehandelt. H. GUTKNECHTS ERBEN (*D. R.-P.* 170906 (1903); *C.-B.* **1906** II, 381). Fll., welche, wie z. B. die Gaswässer, gel. Ferrocyan- und Rhodan-Verbb. enthalten, werden mit CuCl versetzt, sodaß $Cu_4Fe(CN)_6$ und CuSCN sich unl. ausscheiden. Behandelt man hierauf diesen Nd. mit Fe, so gewinnt man neben unl. Ferrocyanid eine Lsg. von $Fe(SCN)_2$. H. BOWER (*Engl. P.* 8330 u. 8381 (1895); 361 (1896); *D. R.-P.* 88052 (1895); *C.-B.* **1896** II, 856).

Die bei der trockenen Dest. von Kohlen, bituminösen Schiefern oder von Holz erhaltenen Gase oder Hochofengase leitet man durch Fll., welche Alkalien, NH_3, Erdalkalien, MgO, Karbonate, Polythionate, Sulfide oder Fe, Mn, Zn, deren Oxyde, Hydroxyde oder Karbonate gel. oder suspendiert enthalten. KNUBLAUCH (*Monit. scient.* [4] **1**, 490; *J. B.* **1887**, 2666). Diese und ähnliche Gase werden mit einer Fl. (W. oder Salz-Lsgg.) in innige Berührung gebracht, welche einen oder mehrere Stoffe der Gruppe A (Alkalien, NH_3, Gaswasser, alkal. Erden, MgO und die Karbonate der Basen) neben einem oder mehreren Stoffen der Gruppe B (Fe, Mn, Zn, sowie die künstlichen und natürlich vorkommenden Oxyde, Hydroxyde und Karbonate dieser Metalle) oder bei genügendem Gehalte der Gase an NH_3 einen oder mehrere Stoffe der Gruppe B allein gelöst oder suspendiert enthält. Hierbei sollen auf je 1 Mol. des in den Gasen enthaltenen Cyans annähernd 1 Mol. Alkali, Erdalkali (MgO) oder deren Karbonate mit weniger als 1 Mol. der unter B genannten

Stoffe, oder bei Erzen oder Metallen selbst eine der geringeren Reaktionsfähigkeit entsprechende größere Menge neben annähernd 1 Mol. Alkali verwendet werden. Die Menge der Fl. soll im Minimum so viel betragen, daß das Gas durch Druck oder Saugen die Fl. unter Blasenwerfen durchstreichen kann, oder daß Flächen oder dgl. mit der Fl. berieselt werden können. Durch dieses nasse Verfahren wird selbst aus Gasen, welche viel CO_2 und H_2S neben wenig Cyan enthalten, letzteres leicht und vollständig absorbiert, während CO_2 und H_2S entweichen. KNUBLAUCH (*D. R.-P.* 41930 (1886); *Ber.* **21**, *Ref.* 208; *C.-B.* **1888**, 650; *J. B.* **1888**, 2694). Um aus Cyan und NH_3 enthaltenden Gasen möglichst sämtliches Cyan zu gewinnen und die B. von Rhodaniden zu vermeiden, wäscht man die Gase mit Eisen-Verbb. enthaltenden Lsgg. von Salzen, deren Basen als Oxyde, Hydroxyde, Sulfide oder Karbonate NH_3 aus dessen Salzen auszutreiben vermögen, wobei auf 1 At. Fe mindestens 4 Mol. eines Salzes eines einwertigen oder 2 Mol. eines Salzes eines zweiwertigen Metalles zur Verwendung kommen. Enthalten die Gase zu wenig oder gar kein NH_3, so wird eine Lsg. von Salz in NH_3 verwendet, unter Umständen zusammen mit einem Oxyd, Hydroxyd, Sulfid oder Karbonat einer der vorbezeichneten Basen. Hiernach verläuft der Prozeß z. B. unter Verwendung von Mg-Salzen nach: $2MgCl_2 + 4NH_3 + 6HCN + Fe(OH)_2 = Mg_2Fe(CN)_6 + 4NH_4Cl + 2H_2O$ oder nach: $2MgCO_3 + 6NH_4Cl + 6HCN + Fe(OH)_2 = Mg_2Fe(CN)_6 = 6NH_4Cl + 2CO_2 + 4H_2O$. W. FELD (*D. R.-P.* 151820 (1902); *C.-B.* **1904** II, 381). Wenn man die B. von Rhodanid vermeiden will, muß man, namentlich bei viel O enthaltenden Gasen, nicht nur die dem Gehalte an HCN entsprechende Menge NH_3, sondern das gesamte im Gase enthaltene NH_3 in normales NH_4-Salz überführen. Es ist hierzu nötig, das Verhältnis zwischen der Fe-Verb. und dem Salzzusatz in der Waschflüssigkeit derart zu wählen, daß auf je 6 Mol. Cyan im Gase wenigstens 1 Mol. einer zweiwertigen Fe-Verb. (oder das Äqu. einer dreiwertigen) und auf jedes Mol. NH_3 im Gase mindestens ein einwertiges Äq. eines Salzes kommt, dessen Base als Oxyd, Hydroxyd, Karbonat, Sulfid oder Cyanid NH_3 aus dessen Salzen frei zu machen imstande ist. Des weiteren ist es bei der Verwendung von Alkali-, Erdalkali- und Mg-Salzen erforderlich, dem Gase, falls es weniger CO_2 enthält, als dem NH_3 zur B. von $(NH_4)_2CO_3$ entspricht, CO_2 hinzuzufügen, was auch durch Imprägnierung der Salz-Lsg. mit CO_2 vor oder während des Waschens oder durch Zusatz eines Bikarbonats zur Waschflüssigkeit bewirkt werden kann. Ein Überschuß von CO_2 beeinträchtigt die Rk. nicht. W. FELD (*D. R.-P.* 162419 (1904); *C.-B.* **1905** II, 1209). — Verwendet man zur Reinigung der Gase die sogen. Gasreinigungsmasse, welche im wesentlichen aus $Fe(OH)_3$ besteht, so verbindet sich das Cyan des NH_4CN nicht mit dem Fe, geht also verloren. Auch dieser Teil läßt sich gewinnen, wenn man der Gasreinigungsmasse solche Stoffe zusetzt, welche das NH_4CN zu zerlegen vermögen. Hierzu eignen sich $FeSO_4$ oder $Fe_2(SO_4)_3$, freie H_2SO_4 oder MnO_2, welche man im Verhältnisse von 10%, 6.6% bzw. 10% der Gasreinigungsmasse zusetzt. F. HORNIG (*D. R.-P.* 68833 (1890); *Ber.* **26**, (1893) *Ref.* 629; *C.-B.* **1893** II, 509).

Leitet man HCN enthaltende Gase über festes Alkalihydroxyd bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp., so tritt infolge Zers. des HCN Bräunung ein. Dagegen findet bei höherer Temp. keine Veränderung des HCN statt, nämlich wenn das Alkalihydroxyd noch nicht schm., aber das bei der Rk. gebildete W. vollständig verdampft. Arbeitet man z. B. mit NaOH (in Form von dünnen Blättchen oder Pulver), so kann man bei etwa 200° 50% bis 60% des NaOH in NaCN verwandeln. Um weiter zu gehen, muß man entweder die Temp. bis 300° steigern, was jetzt ohne Gefahr geschehen kann, da der F. mit der fortschreitenden Cyanbildung in die Höhe geht, oder die M. zerreiben und mit dem Einleiten der Gase bei 200° fortfahren, bis das NaOH vollkommen gesättigt ist. J. TSCHERNIAC (*D. R.-P.* 160637 (1903); *C.-B.* **1905** I, 1548). — Man leitet HCN oder ein Gemisch von HCN mit CO_2 oder anderen gegenüber Alkalikarbonaten indifferenten Gasen über ein Alkalikarbonat bei einer Temp., die unter dem F. des Alkalikarbonats, jedoch über demjenigen des darzustellenden Cyanids liegt, also bei Anwendung von K_2CO_3 bis zu Hellrotglut (ungefähr 900°), bei Anwendung von Na_2CO_3 nicht über Dunkelrotglut (ungefähr 700°), um das KCN schon während seiner B. in geschm. Zustande vom überschüssigen Alkalikarbonat trennen zu können. Gegenüber der Verwendung von Alkalihydroxyd hat die von Alkalikarbonat, welches von HCN schon bei beginnender Rotglut nach: $2HCN + K_2CO_3 = 2KCN + CO_2 + H_2O$ zerlegt wird, noch den Vorteil, daß man CO_2 enthaltenden HCN verwenden kann. [Technische Einrichtung zur Ausführung s. Original.] L. ROEDER u. H. GRÜNWALD (*D. R.-P.* 134102 (1901); *C.-B.* **1902** II, 833). — Man schichtet auf Roheisen, welches sich im Ofen mit Außenfeuerung oder im elektrischen

Induktions- oder Widerstandsofen befindet, Koks oder andere Kohlenarten und leitet durch die fl. Eisenmasse bei mindestens 1500° bis 1800° N oder N enthaltende Gasgemische, wie Generator-, Dowson- oder Wassergas. Es verbindet sich dabei ein Teil des N mit dem im Fe gelösten C zu Cyan, welches dann weiter auf Cyanid verarbeitet wird. Das cyanfreie Gas kann wieder im Kreislauf dem karburierten Eisenbad zugeführt werden. G. ERLWEIN (*D. R.-P.* 199973 (1906); *C.-B.* **1908** II, 273).

Vergl. a. noch C. F. CLAUS (*D. R.-P.* 39277 (1886); *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 352; *J. B.* **1887**, 2667); KÖRTING (*J. Gasbel.* **47**, 45; *C.-B.* **1904** I, 616). — Gleichzeitige Gewinnung von Cyaniden und Rhodaniden aus gebrauchten Gasreinigungsmassen: J. V. ESOP (*Z. angew. Chem.* **1889**, 305; *C.-B.* **1889** II, 125). — Abscheidung von Cyan, HCN, Cyan- und Rhodan-Verbb. aus Gasgemengen mittels Kupfersalz-Lsgg.: P. VON DER FORST (*D. R.-P.* 182084 (1906); *C.-B.* **1907** II, 958). — Übersicht über die auf dem Gebiete der Cyanidgewinnung aus Leuchtgas erschienenen praktischen und theoretischen Arbeiten: R. ROBINE u. M. LENGLEN (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **5**, (1902) 340, 384; *C.-B.* **1903** I, 426).

l) *Bei der Sodafabrikation.* — Das Entstehen von Cyaniden kann durch Verminderung des Kohlenzusatzes zur Schmelze auf das zulässige Minimum und durch die Anwendung von etwa nur 70% $CaCO_3$ vermieden werden. J. MACTEAR u. PECHINEY (*Chem. N.* **38**, 130; *Chem. Ind.* **1**, 331; *J. B.* **1878**, 1129). Eine niedere Ofentemp. begünstigt die Entstehung von Cyaniden, doch können sich diese, solange Na_2SO_4 in der Schmelze ist, nicht bilden; auch treten sie nur gegen Schluß der Operation auf, nicht weil die Ofentemp. höher geworden, sondern weil der Überschuß an Na_2SO_4 verschwunden ist. W. WELDON (*Chem. N.* **38**, 137; *Chem. Ind.* **1**, 331; *J. B.* **1878**, 1129). S. a. G. LUNGE (*Dingl.* **232**, 529; *J. B.* **1879**, 1111). — Eine Mischung von 275 T. K_2SO_4, 200 T. CaO und 100 T. Kohle wird mit 6 T. Fe_2O_3 und 10 T. Horn, Leder, Wolle oder dgl. in den Sodaofen gebracht. Die Lauge der Schmelze wird mit CO_2 behandelt. Beim Eindampfen der Lauge bildet sich alsbald ein schwarzer Nd., aus dem $K_4Fe(CN)_6$ durch W. ausgezogen werden kann. G. J. B. LACOMBE (*Engl. P.* 3661 (1879); *Ber.* **13**, (1880) 1894).

m) *Darstellung von geschmolzenem Cyanid.* — Das Rohcyanid wird in festen Stücken oder als Kristallpulver in einen hohen Tiegel eingefüllt, welcher durch ein mit einer Filterschicht versehenes Sieb, Netz oder dgl. in eine obere hohe und eine untere niedrige Abteilung geteilt ist, worauf der Tiegel so erhitzt wird, daß die über dem Filter befindliche Schicht des die obere Abteilung ganz ausfüllenden Zylinders schmilzt und das geschm. Cyanid unter Zurücklassung seiner Verunreinigungen ununterbrochen durch das Filter abfließt. Hierbei sorgt man durch stetiges Nachfüllen von Rohcyanidstücken oder Kristallpulver dafür, daß das schm. Cyanid durch darüber lagerndes ungeschmolzenes vor der Berührung mit der Luft geschützt ist. STASSFURTER CHEM. FABRIK, VORMALS VORSTER & GRÜNEBERG, A.-G. (*D. R.-P.* 128360 (1900); *C.-B.* **1902** I, 504).

n) *Auslaugung.* — Um Verluste beim Auslaugen zu vermeiden, bringt man die Rohcyanidschmelze sofort nach ihrer Darst. unter Abhaltung der Luft in luftdicht abgeschlossene Behälter und laugt systematisch durch zirkulierende Fl. Man erhält so eine um 20% bis 30% höhere Ausbeute an Cyanid. STASSFURTER CHEM. FABRIK, VORMALS VORSTER & GRÜNEBERG, A.-G. (*D. R.-P.* 133259 (1900); *C.-B.* **1902** II, 490).

B. *Reinigung.* — Zur Reinigung wird rohes Cyanid unter Druck mit fl. NH_3 behandelt, welches, je nach der Natur der Verunreinigungen, entweder diese oder das Cyanid herauslöst; aus der Lsg. wird NH_3 durch Verdunsten wieder gewonnen. So wird bei der Behandlung eines mit Alkalikarbonat und Metalloxyden verunreinigten niedrigprozentigen Cyanids das Cyanid gelöst, während die Verunreinigungen zurückbleiben. Handelt es sich aber um Reinigung eines mit NaCN verunreinigten KCN, so wird ersteres gel. und letzteres auf diese Weise vom NaCN befreit. TH. WILTON (*D. R.-P.* 113675 (1899); *C.-B.* **1900** II, 830). — Zur Darst. ganz reiner Cyanide wird aus $Na_4Fe(CN)_6$ durch Dest. mit H_2SO_4 in geschlossenen Gefäßen unter Minderdruck HCN entwickelt und dieser in NaOH geleitet. Das Verf. umfaßt folgende Umsetzungen: $2Na_4Fe(CN)_6 + (3 + x)H_2SO_4 = 6HCN +$

$Na_2Fe_2(CN)_6 + 3Na_2SO_4 + xH_2SO_4$; $3Na_2Fe_2(CN)_6 + 6NaOH + yO = 3Na_4Fe(CN)_6 + Fe_2O_3 + y + 3H_2O$; $NaOH + HCN = NaCN + H_2O$. Na_2SO_4 kann weiter nach: $2HCN + Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 = NaCN + CaSO_4 + 2H_2O$ zur Verbilligung führen. J. Grossmann (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 1327; *C.-B.* **1904** I, 551). — Kritik der Reinigungsmethoden: J. Grossmann.

C. *Physikalische Eigenschaften.* — Teils farblos, teils verschieden gefärbt. Einige sind kristallisierbar. Gmelin. — Um durch Pressen verdichtetes, ätzalkalifreies krist. Cyanid ebenso luftbeständig zu machen wie das beständige geschm., setzt man den Cyanid-Lsgg. freies Alkalihydrat zu, scheidet hierauf in bekannter Weise die Cyanide durch Kristallisation, wobei auch freies Alkali mit auskristallisiert, ab, und preßt zu Briketts. Chem. Fabrik Schlempe (*D. R.-P.* 192884 (1906); *C.-B.* **1908** I, 318). — Die Alkalisalze schmecken bitter und alkalisch. Gmelin.

Bildungswärme: J. Thomsen (*Pogg.* **138**, (1869) 201; **140**, (1870) 88, 505 u. 530; **143**, (1871) 354 u. 497; *Z. Chem.* [2] **6**, (1870) 533 u. 700; *Ber.* **3**, (1870) 187, 189, 190 u. 593; **4**, (1871) 308 u. 586; *C.-B.* **1870**, 193; *J. B.* **1869**, 113; **1870**, 115, 118 u. 119; **1871**, 106); Berthelot (*Compt. rend.* **73**, (1871) 448; **77**, (1873) 24; **78**, (1874) 1092; **87**, (1878) 671; **89**, (1879) 63; **91**, (1880) 82 u. 83; **94**, (1882) 380, 482, 549, 604, 606, 608 u. 1672; **95**, (1882) 295; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, (1871) 220; *Ann. Chim. Phys.* [5] **18**, (1879) 378; **23**, (1881) 243 u. 252; **29**, (1883) 201, 231 u. 234; *Ber.* **6**, (1873) 972 u. 1263; **7**, (1874) 656; *Z. Chem.* [2] **7**, (1871) 393; *C.-B.* **1873**, 603 u. 684; **1874**, 320; **1879**, 12; **1880**, 581; *J. B.* **1871**, 78; **1873**, 77 u. 102; **1874**, 114; **1879**, 115; **1880**, 121; **1881**, 1129; **1882**, 129, 130, 131, 132 u. 133).

Alle Alkalicyanide sind ll. in W., von den Schwermetallsalzen nur wenige, wie $Hg(CN)_2$. Gmelin. — Die Alkalicyanide sind l. in fl. NH_3, P. Mascow (*D. R.-P.* 122825 (1900); *C.-B.* **1901** II, 517); unter Druck nur NaCN, KCN nicht. Th. Wilton. Leitfähigkeit in fl. Ammoniak: E. C. Franklin u. Chr. A. Kraus (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 191; *C.-B.* **1905** I, 1127). — EMK. der Metalle in Cyanid-Lsgg.: S. B. Christy (*Elektrochem. Z.* **8**, 49, 75, 104, 133 u. 159; *C.-B.* **1901** II, 158, 453, 613, 802 u. 1033).

D. *Chemisches Verhalten.* — Der Unterschied zwischen der Beständigkeit und den Rkk. der Alkalicyanide im Vergleich zu denen von Ag und Hg steht in Beziehung zu den großen Unterschieden in der Wärmeentwicklung bei der Vereinigung von HCN mit den Oxyden von K, Hg und Ag. Hieraus leitet sich die Verschiedenheit der Verbb. ab, welche durch die Rk. beider Kategorien von Cyaniden auf C_2H_5J entstehen. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [3] **1**, 273; *C.-B.* **1889** I, 501). — Übersicht über das chemische Verhalten: O. B. Kühn (*Arch. Pharm.* [2] **88**, 145, 273; *J. B.* **1856**, 436). — Chemische Natur der Cyanid-Verbb.: W. Skey (*Chem. N.* **33**, 141; *J. B.* **1876**, 307); L. Lopton (*Chem. N.* **33**, 223, 234; *J. B.* **1876**, 307); F. Feuerbach (*Die Cyanverbb., Wien* **1896**; *C.-B.* **1896** II, 643). — Zusammenstellung der Cyan-Verbb.: S. E. Phillips (*Chem. N.* **36**, 238, 251; *J. B.* **1877**, 327). — Monographie der Cyan-Verbb.: J. A. Kaiser (*Beigabe zum Programm der St. Gallischen Kantonschule* **1887/88**; *J. B.* **1887**, 633).

KCN liefert bei der Elektrolyse CO_2 und NH_3 neben KOH, während KCNO nicht nachzuweisen ist; gegen Ende des Vers. scheidet sich an der Anode wenig einer braunen Substanz ab. Schlagdenhauffen (*J. Pharm.* [3] **44**, 100; *J. B.* **1863**, 305). S. a. C. Luckow (*Z. anal. Chem.* **19**, 1; *Chem. N.* **41**, 213; *J. B.* **1880**, 1139); A. Brochet u. J. Petit (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 742; *C.-B.* **1904** II, 314).

Beim Erhitzen verdampft NH_4CN ohne Zers. Die Alkalicyanide halten bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit die Glühhitze ohne Zers. aus. Mehrere Schwermetallsalze (die von $Pb^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$) verwandeln sich unter diesen Umständen unter Entw. des gesamten N in ein Karbid nach: $Fe(CN)_2 = FeC_2 + N_2$, wobei sich letzteres oft noch in ein Gemenge von Metall mit C weiter zers. $Hg(CN)_2$ zerfällt in Hg und Cyan. AgCN verliert nur die Hälfte des Cyans als Gas, während die andere, vielleicht in Paracyan verwandelt, mit dem Ag verbunden bleibt. Gmelin. AgCN verwandelt sich in Silberparacyanid unter Entw. der Hälfte des Cyans als Gas; $Zn(CN)_2$ und $Cu(CN)_2$ hinterlassen ebenfalls reine Paracyanide, $Ni(CN)_2$ und $Co(CN)_2$

eine schwarze M., die auf 6 Äqu. Metall 12 Äqu. C und 1 Äqu. N enthält und als Paracyanidkarbid zu betrachten ist. RAMMELSBERG (*Pogg.* **73**, 80; *Ber. Berl. Akad.* **1847**, 115; *J. prakt. Chem.* **41**, 180; *Ann.* **64**, 298; *Pharm. C.-B.* **1847**, 59; *J. B.* **1847/48**, 485). Beim Erhitzen unter Luftzutritt verwandeln sich einige Alkalicyanide, wie KCN, zuerst durch Aufnahme von O in Cyanat, welches dann bei weiterem Erhitzen unter Entw. von N und der Hälfte des gebildetem CO_2 in das Karbonat übergeht. Die Schwermetallcyanide verbrennen beim Erhitzen mit Leichtigkeit, wobei N, CO_2 und Metall oder Oxyd erhalten werden. GMELIN.

Durch Erhitzen bei Ggw. von W. werden alle Cyanide zerstört; die Schwermetallsalze meist unter B. von CO, CO_2, HCN und NH_3, während Metall nebst einer geringen Menge von Kohle zurückbleibt. Die Alkalicyanide zerfallen bei längerem Kochen mit W. in NH_3 und Alkaliformiat. GMELIN. Durch bloßes Erhitzen der Lsgg. gewisser Cyanide ist es möglich, den Cyangehalt quantitativ als HCN auszutreiben. Erhitzt man z. B. eine Lsg. von Alkali- oder Erdalkalicyaniden mit Lsgg. von Mg-, Al-, Zn-, Pb- oder Mn-Verbb., so findet Rk. nach: $2KCN + MgCl_2 + 2H_2O = 2KCl + Mg(OH)_2 + 2HCN$ statt. W. FELD (*D. R.-P.* 141624 (1901); *C.-B.* **1903** I, 1243; *D. R.-P.* 146847 (1901); *C.-B.* **1903** II, 1298). Darst. von NH_3 durch Einw. von W. auf Metallcyanide bei Ggw. von Calciumchlorid: GESELLSCHAFT FÜR STICKSTOFFDÜNGER (*D. R.-P.* 198708 (1906); *C.-B.* **1908** II, 115).

O wird von gelösten Cyaniden bei Ggw. oder in Abwesenheit von Hg langsam, bei Mitwirkung von Licht schneller absorbiert, wobei für gewöhnlich eine Oxydation und indirekte Cyanierung des Hg eintritt. Die Absorption von O ist besonders auffallend in KCN-Lsg. ohne Ggw. von Quecksilber. BERTHELOT (*Compt. rend.* **139**, 169; *C.-B.* **1904** II, 646; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, 169; *C.-B.* **1904** II, 1211). — Beim Glühen von Cyaniden mit S oder beim Kochen der wss. Lsg. mit S entstehen Rhodanide. [Näheres s. bei diesen.] PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Schw.* **17**, (1816) 258; *Gilb.* **53**, (1816) 184; *Ann. Phil.* **13**, (1819) 356). — Sie verwandeln sich beim Zusammenschmelzen mit Se in Selencyanide. [Näheres s. bei diesen.] BERZELIUS (*Schw.* **31**, (1821) 60). — Cl zers. viele Cyanide in das entsprechende Chlorid und in Cyan, flüchtiges oder festes Cyanchlorid, und in ein gelbes Öl. Die Mengenverhältnisse der Prodd. wechseln mit An- oder Abwesenheit von Licht und W., mit der Natur des Cyanids und mit der Menge des Chlors. GMELIN. Bei langsamem Einleiten von Cl wird $Pb(CN)_2$ und $Hg(CN)_2$ in Chlorid und freies Cyan zerlegt, das sich erst dann in Cyanchlorid verwandelt, wenn das Cyanid vollständig zers. ist. LIEBIG (*Pogg.* **15**, (1829) 571). — KCN oder $Hg(CN)_2$ geben unter der Einw. von Br Cyanbromid. SERULLAS (*Ann. Chim. Phys.* **34**, (1827) 100; **35**, (1827) 294 u. 345; *Schw.* **49**, (1827) 246; *Pogg.* **9**, (1827) 338); K. LÖWIG (*Das Br und s. chem. Verhältnisse, Heidelberg* **1829**, 69); MITSCHERLICH (*Lehrb.*). — J bildet das entsprechende Jodid und Cyan oder Cyanjodid. Es zers. die wss. Lsg. der Alkalicyanide und auch die Lsgg. von AgCN und $Cu(CN)_2$ in KCN unter B. von AgJ, bzw. CuJ_2, und Cyan. GERDY (*Compt. rend.* **16**, (1843) 25; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 181). Es bildet mit sd. wss. Lsgg. von KCN Cyanjodid und KJ. LIEBIG (*Ann.* **50**, (1844) 355). Es bildet beim Zusammenreiben mit $Hg(CN)_2$ oder AgCN Cyanjodid. H. DAVY (*Gilb.* **54**, (1816) 384); WÖHLER (*Gilb.* **69**, (1821) 281). — Die bei Rotglut beständigen Cyanide von Ba, Ca, Sr, Mg, K und Na reagieren mit Mg ohne Explosion und keiner oder schwacher Verpuffung; das entstehende Prod. enthält Mg_3N_2 und Metallkarbid. Die bei Rotglut sich zers. Cyanide von Zn, Cd, Ni, Co, Pb und Cu werden unter heftiger Glüherscheinung und schwacher Explosion zers.; es bilden sich Mg_3N_2, Metall und Kohle. Die schon unter Rotglut sich zers. Cyanide von Ag

und Hg zerfallen zum großen Teile zuerst in Metall und Cyan, das auf Mg unter heftiger Explosion und starkem Erglühen einwirkt; der Rückstand besteht aus Mg_3N_2, Metall und Kohle. W. EIDMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **59**, 1; *C.-B.* **1899** I, 524). Au und Ag werden aus den sie enthaltenden Materialien durch KCN und ähnliche Cyanide in komplexe Verbb. übergeführt, aus denen sie durch Zn-Granalien wieder gewonnen werden. THE CASSEL GOLD EXTRACTING COMPANY LIMITED (*D. R.-P.* 47358 (1887); *C.-B.* **1889** II, 831).

Die wss. Lsg. der Alkalicyanide reagiert stark alkal. und behält diese Rk. auch bei stärkster Übersättigung mit HCN bei. GMELIN. — Die wss. Lsgg. der Alkalicyanide werden durch CO_2 zers. SCHEELE. Cyanide (KCN, $Zn(CN)_2$) werden durch ein indifferentes Gas (CO_2, Luft oder H) in wss. Lsg. unter Entbindung von HCN zerlegt. L. NAUDIN u. F. DE MONTHOLON (*Compt. rend.* **83**, 345; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 122; *J. B.* **1876**, 308); J. SOROKIN (*Ber.* **10**, 708; *J. B.* **1877**, 327). KCN und die ll. Metallcyanide werden, mit Ausnahme von $Hg(CN)_2$, durch CO_2 schon in der Kälte zers. In der Wärme bei 50° bis 80° geht die Zers. sämtlicher Cyanide, auch des $Hg(CN)_2$, leicht von statten. Die in W. unl. Cyanide werden, in W. verteilt, bei 100° im CO_2-Strome zerlegt. HILGER u. TAMBA (*Mitt. pharm. Inst. Erlangen* **2**, 286; *C.-B.* **1889** II, 717). — Ein von CO_2 befreiter Luftstrom führt aus der Lsg. bzw. Suspension von KCN, $Zn(CN)_2$ und bei Ggw. von Weinsäure auch von $Hg(CN)_2$ und AgCN schon bei gewöhnlicher Temp., noch mehr bei erhöhter, HCN mit sich fort. E. A. VAN DER BURG (*Maandbl. Natuurw.* **10**, Nr. 7; *Ber.* **14**, 1012; *C.-B.* **1881**, 466; *J. B.* **1881**, 1197). — Konz. HNO_3 zers. alle Cyanide unter Entw. von CO_2, N usw. — Überschüssige konz. H_2SO_4 zers. die Cyanide beim Erhitzen in das entsprechende Sulfat, $(NH_4)_2SO_4$ und CO nach: $2Me^ICN + 2H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + Me^I_2SO_4 + 2CO$. FOWNES. Die meisten Cyanide werden durch verd. Säuren unter Entw. von HCN zers. Die Schwermetallcyanide sind beständiger. Einige (wie $Zn(CN)_2$ oder $Pb(CN)_2$) entwickeln HCN mit verd. stärkeren Mineralsäuren, wie mit H_2SO_4; andere (wie $Hg(CN)_2$ oder AgCN) selbst mit den stärksten Sauerstoffsäuren nicht, wohl aber mit Wasserstoffsäuren, wie HCl und H_2S; noch andere (wie AuCN und $Fe(CN)_2$) widerstehen selbst der sd. verd. H_2SO_4, HNO_3 und HCl. GMELIN.

NaOH ist mit Leichtigkeit imstande, das Cyanid aus seiner konz. Lsg. zu verdrängen und es mit geringem Wassergehalt auszuscheiden, gleichgültig, ob beim Zusatz des NaOH gekühlt wird oder nicht. Man bereitet durch Einleiten von HCN enthaltenden Gasen in NaOH von geeigneter Konz. eine Lsg. von 30% NaCN, löst in ihr die dem anfänglichen Gehalte an NaOH entsprechende Menge von festem NaOH auf (wobei zunächst keine oder nur eine unbedeutende Abscheidung erfolgt), sättigt die Lsg. mit HCN abermals nahezu, wenn nötig unter Kühlung, und setzt dann wieder dieselbe Menge NaOH zu. Jetzt scheidet sich annähernd die Hälfte des in der Lsg. vorhandenen Cyanids in Form eines feinen, weißen, leicht von der Mutterlauge zu trennenden Nd. aus. Die Mutterlauge wird wie zuvor behandelt. Ab und zu engt man die Lauge in der Luftleere etwas ein. Wird die Lsg. des NaCN dabei so weit konz., daß sie in der Kälte zu Kristallen des wasserhaltigen Salzes erstarrt, und dann mit der entsprechenden Menge von festem NaOH versetzt, so sieht man in dem Maße, in welchem das NaOH in Lsg. geht, die Kristalle verschwinden, während sich das wasserfreie Salz als weißes sandiges Pulver abscheidet, auch wenn man die hierbei stattfindende, ohnehin geringe Erwärmung hintanhält. Das gleiche Verf. ist für KCN anwendbar. TSCHERNIAC (*D.R.-P.* 182774 (1906); *C.-B.* **1907** II, 757). — Aus den Lsgg. der Alkalicyanide scheiden viele Schwermetalloxyde, wie z. B. HgO, einen Teil des Alkalimetalls als gelöst bleibendes Oxyd aus, indem sich entweder nur das Schwermetallcyanid: $2KCN + HgO = Hg(CN)_2 + K_2O$, oder ein komplexes Cyanid: $4KCN + HgO = K_2Hg(CN)_4 + K_2O$ bildet. GMELIN. — Die Lsgg. von Alkalisulfiden werden durch Alkalicyanide

zers. SCHEELE. Die Cyanide des Cu oder Ag reagieren mit Alkali- oder Erdalkalisulfiden nach: $4CuCN + BaS = 2CuCN + Ba(CN)_2 + Cu_2S$. BERGMANN.

Cyanide (wie z. B. $Hg(CN)_2$ oder KCN) zerfallen mit PH_4J unter B. des betr. Jodids, HCN und PH_3. SERULLAS (*J. Chim. méd.* 8, 6; *Schw.* **64**, 238; *Pogg.* **24**, (1832) 345). CaOCl entwickelt mit $Hg(CN)_2$ bei Ggw. von W. unter heftigem Aufbrausen CO_2 und N neben etwas Cyan. LIEBIG (*Pogg.* **15**, (1829) 571). — Die Cyanide verpuffen im Gemisch mit $KClO_3$ beim Stoß. JOHNSTON. — Verreibt man Cyanide (z. B. KCN) mit einer äquimolekularen Menge eines Thiosulfats zu einer breiigen M., so beginnt schon nach 20 Minuten deutliche B. von Rhodanid. Nach einer Woche ist nur noch eine geringe Menge Thiosulfat und gar kein Cyanid mehr nachzuweisen, sodaß die Rk.: $K_2S_2O_3 + KCN = K_2SO_3 + KSCN$ vollständig verläuft. L. DOBBIN (*Chem. N.* **77**, 131; *C.-B.* **1898** I, 918). — Mit Ausnahme von AgCN und $Hg(CN)_2$ werden Cyanide durch $KMnO_4$ leicht zu Cyanaten oxydiert. J. E. MARSH (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 248; *C.-B.* **1903** I, 382). S. a. J. H. SMITH (*Chem. Ztg.* **14**, 1223; *C.-B.* **1890** II, 674). KCN gibt bei der unter Kühlung mit Eis und fließendem W. durchgeführten Oxydation mit $KMnO_4$ nach dem Kochen des gebildeten KCNO mit $(NH_4)_2SO_4$ so viel Harnstoff, daß die Rk. zur Darst. dieses Prod. verwendet werden kann. J. VOLHARD (*Ann.* **259**, 377; *C.-B.* **1890** II, 910).

Beim Einleiten von Cyan in wss. KCN verbinden sich mehrere Mol. HCN mit einem Mol. Cyan unter B. von wahrscheinlich zahlreichen komplexen Salzen, deren Kondensation in allem an diejenige der Rhodizonate und Croconate erinnert. Eine Lsg. von KCN in Essigsäure (1 : 1 Mol.) absorbiert Cyan unter Bräunung; nach 2 Wochen ist sämtliches Cyan unter B. von etwas CO_2 verschwunden. Durch eine alkoh. Lsg. von KCN wird Cyan sehr schnell unter Bräunung und B. eines Nd. absorbiert. Wie bei der Einw. von Cyan auf A. allein bilden sich auch hier reichliche Mengen flüchtiger komplexer Verbb. des Alkoholmoleküls. BERTHELOT (*Compt. rend.* **138**, 1653; **139**, 93; *Ann. Chim. Phys.* [8] **3**, 154; *C.-B.* **1904** II, 428, 589 u. 1211). — Einw. von CH_3J bzw. C_2H_5J auf verschiedene Cyanide: SCHLAGDENHAUFFEN (*Compt. rend.* **47**, (1858) 740; **48**, (1859) 228; *Instit.* **26**, (1858) 376; **27**, (1859) 35; *J. Pharm.* [3] **35**, 205; *Ann.* **109**, (1859) 254; *J. B.* **1858**, 400). — Einw. von Metallcyaniden auf organische Halogen-Verbb.: N. V. SIDGWICK (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 120; *C.-B.* **1905** I, 1463). — Alkylierung der Metallcyanide: H. GUILLEMARD (*Compt. rend.* **144**, 326; *C.-B.* **1907** I, 1186; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, 530; *C.-B.* **1907** II, 392). — Rk. zwischen Metallcyaniden und organischen Basen: R. DE JERSEY FLEMING STRUTHERS (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 95; *C.-B.* **1905** I, 1232). — Wie AgCN vereinigen sich auch die Cyanide von Cu, Cd und Ni mit Carbylaminen zu relativ beständigen Verbb., die beim Erhitzen ein Gemisch von Nitril und Carbylamin liefern, in dem die Menge des Nitrils mit steigender Temp. schnell zunimmt. Mit $Hg(CN)_2$ und KCN bilden die Carbylamine anscheinend nur unbeständige Verbb., die sogleich unter B. eines Gemisches von Nitril und Carbylamin wieder zerfallen. H. GUILLEMARD (*Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 311; *C.-B.* **1908** II, 584). — Einw. auf Pikrinsäure und Pikrate: R. VARET (*Compt. rend.* **119**, 562; *Ber.* **27**, *Ref.* 850; *C.-B.* **1894** II, 841). — Einw. auf arylthiosulfosaure Salze: A. GUTMANN (*Ber.* **41**, 3351; *C.-B.* **1908** II, 1727). — Seifen werden durch Alkalicyanide zers. SCHEELE.

E. *Konstitution.* — HCN enthält ein durch Metall ersetzbares H-Atom. Infolgedessen sind die Cyanide nach $Me^{I}CN$ zusammengesetzt. — Die Cyanide sind Derivate des Isocyans MeN : C. J. U. NEF (*Ann.* **287**, 265; *C.-B.* **1895** II, 595). Die Cyanide sind wahrscheinlich den Isonitrilen analog konstituiert, also MeN:C. K. A. HOFMANN u. G. BUGGE (*Ber.* **40**, 1772; *C.-B.*

1907 I, 1740). — Es ist wahrscheinlich, daß die Metallcyanide Salze eines Wasserstoffisocyanids sind. J. WADE (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 65; *C.-B.* **1902** I, 1051; *J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1596; *C.-B.* **1903** I, 127). — Aus dem Verhalten der Cyanide gegen $KMnO_4$ ist zu schließen, daß KCN die Konstitution K.N:C und AgCN die Konstitution Ag.C:N besitzt. J. E. MARSH (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 248; *C.-B.* **1903** I, 382). KCN läßt sich mit den Isonitrilen nicht in Parallele stellen. WADE (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 249; *C.-B.* **1903** I, 382). S. a. J. WAGNER (*Verh. Ges. Naturf.* **1902** II, 1. Hälfte, 69; *C.-B.* **1903** II, 827); A. MICHAEL (*J. prakt. Chem.* [2] **68**, (1903) 487; *C.-B.* **1904** I, 419).

F. *Physiologisches Verhalten.* — Einw. auf das Herz: A. J. CARLSON (*Am. J. Physiol.* **19**, (1907) 223; *C.-B.* **1908** I, 55). — Schädlichkeit für die Fischzucht: J. HASENBÄUMER (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **11**, 97; *C.-B.* **1906** I, 777); RUBNER u. VON BUCHKA (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **28**, 338; *C.-B.* **1908** II, 106).

G. *Verwendung.* — Zur Cyanidlaugerei in Golderzen; vgl. besonders: T. GRAHAM YOUNG u. W. SMITH (*J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 93; *C.-B.* **1891** I, 765); J. S. MCARTHUR, C. J. ELLIS u. THE CASSEL GOLD EXTRACTING COMP. LTD. (*Engl. P.* 5218 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 526; *C.-B.* **1894** II, 502); G. A. GOYDER (*Chem. N.* **72**, 80 u. 95; *C.-B.* **1895** II, 579 u. 625); M. MERLE (*Monit. scient.* [4] **11**, 685 u. 773; *C.-B.* **1895** II, 1019 u. 1137); G. KROUPA (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **43**, 583 u. 598; *C.-B.* **1895** II, 1136; **1896** I, 71); J. S. C. WELLS (*Eng. Min. J.* **60**, 585; *Chem. Ztg.* **20**, 31; *C.-B.* **1896** I, 775); SCHNEIDER (*Eng. Min. J.* 18. 5. **1895**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 65; *C.-B.* **1896** I, 876); MULHOLLAND (*Eng. Min. J.* 1. 6. **1895**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, (1896) 66; *C.-B.* **1896** I, 876); P. C. MC ILHINEY (*J. Am. Chem. Soc.* **18**, 451; *C.-B.* **1896** II, 139); J. MACTEAR (*Engl. P.* 4004 (1895); *J. Soc. Chem. Ind.* **15**, (1896) 276; *C.-B.* **1896** II, 375); E. BOCK (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **55**, 245; *C.-B.* **1896** II, 520); G. BODLÄNDER (*Z. angew. Chem.* **1896**, 583; *C.-B.* **1896** II, 905); E. ANDREOLI (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 96; *C.-B.* **1897** I, 778); CH. J. ELLIS (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, 115; **17**, 127; *C.-B.* **1897** I, 778; **1898** I, 1043); C. A. HERING (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **56**, 355; *C.-B.* **1897** II, 989); H. PAULI (*Berg- u. Hüttenm. Ztg.* **57**, 33; *C.-B.* **1898** I, 691); L. PITBLADO (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 126; *C.-B.* **1898** I, 1042); G. T. BEILBY (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 130; *C.-B.* **1898** I, 1042); CYANID-GESELLSCHAFT M. B. H. (*D. R.-P.* 138867 (1901); *C.-B.* **1903** I, 428); B. A. WENDEBORN (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **52**, 471; *C.-B.* **1904** II, 1011); J. S. MC ARTHUR (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 267; *C.-B.* **1890** I, 885). — Fixierung von basischen Farbstoffen mit komplexen Metallcyaniden: R. HALLER (*Z. Farbenind.* **6**, 249; *C.-B.* **1907** II, 2091). — Für galvanische Elemente und elektrische Sammler: G. PLATNER (*Elektrochem. Z.* **3**, 265; *C.-B.* **1897** I, 673). — S. a. noch A. BARTH (*D. R.-P.* 200142 (1906); *C.-B.* **1908** II, 559).

Ib. Komplexe Cyanide. A. *Allgemeine Bildungsweisen.* — a) Man sättigt die wss. Lsg. eines Alkalicyanids mit einem Schwermetallcyanid oder fügt letzteres, falls es in W. l. ist, in der ber. Menge zu der Lsg. des Alkalicyanids. — b) Man sättigt die wss. Lsg. eines Alkalicyanids mit einem Schwermetalloxyde. Hierbei wird ein Teil des Alkalis in Oxyd verwandelt, z. B. nach: $6KCN + FeO = K_4Fe(CN)_6 + K_2O$. — c) Man digeriert ein Schwermetallcyanid mit wss. Alkalilauge. Hierbei scheidet sich ein Teil des Schwermetalloxyds aus, z. B. nach: $3Fe(CN)_2 + 2K_2O = K_4Fe(CN)_6 + 2FeO$. — d) Man schm. Pt mit KCN. Die hinzutretende Luft verwandelt das ausgeschiedene K in K_2O. — e) Man fügt zu der ber. Menge des Metalloxyds oder -Karbonats und des Alkalihydroxyds oder -Karbonats so lange eine wss. Lsg. von HCN, bis diese auch nach längerem Schütteln bei gelinder Erwärmung ihren Geruch beibehält. HCN treibt in diesem Falle das gesamte CO_2 aus, und das Metalloxyd löst sich. — f) Man sättigt die saure Lsg., welche HCN mit gewissen Cyaniden bildet, mit Alkalilauge oder -Karbonat. GMELIN. — Spezielle Bildungs- und Darstellungsmethoden s. bei den einzelnen Salzen.

B. *Physikalische Eigenschaften.* — Fast alle komplexen Cyanide sind kristallisierbar. GMELIN. Kristallographische Unterss.: L. DITSCHEINER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **60**, 366; *J. B.* **1869**, 8). — Thermochemisches: BERTHELOT (*Compt. rend.* **128**, 630; *C.-B.*

1899 I, 1013). — Sie sind fast alle in W. löslich. Gmelin. Verhalten in wss. Lsgg.: Fr. Rüdorff (*Ber.* **21**, 10; *J. B.* **1888**, 248). — Leitfähigkeit: P. Walden (*Z. anorg. Chem.* **23**, 373; *C.-B.* **1900** I, 1218).

C. *Chemisches Verhalten.* — Die wss. Lsgg. verhalten sich gegen Pflanzenfarben neutral oder schwach alkalisch. Gmelin. — Viel weniger leicht zersetzlich als die einfachen und besonders die Alkalicyanide für sich. — Beim Glühen in verschlossenen Gefäßen wird das Alkalicyanid gebildet, während N entweicht und das Metallkarbid entsteht. Gmelin. $K_4Fe(CN)_6$ hinterläßt beim Erhitzen KCN und FeC_2; ebenso verhalten sich $Ca_2Fe(CN)_6$ und $Zn_2Fe(CN)_6$. $Pb_2Fe(CN)_6$ entwickelt 1/3 des C- und 1/2 des N-Gehaltes als N und Cyan; der Rückstand ist Blei- und Eisenparacyanid, gemengt mit Kohle. $Cu_2Fe(CN)_6$ liefert bei 150° Cyan, während ein bräunlich schwarzes Gemenge von Kupfer- und Eisenparacyanid mit Kohle zurückbleibt. Berlinerblau hinterläßt einen Rückstand, der auf 7 Äqu. Metall 7 Äqu. C und 3 Äqu. N enthält. Rammelsberg (*Pogg.* **73**, 80; *Ber. Berl. Akad.* **1847**, 115; *J. prakt. Chem.* **41**, 180; *Ann.* **64**, 298; *Pharm. C.-B.* **1847**, 59; *J. B.* **1847/48**, 485).

Bei der Elektrolyse geht $K_4Fe(CN)_6$ zuerst in $K_3Fe(CN)_6$ über, und dieses zerfällt dann in $K_4Fe(CN)_6$, KCN, Berlinerblau und Cyan. Aus dem Berlinerblau entsteht bei weiterer Einw. des Stromes unter Mitwirkung des Wassers HCN, Fe_2O_3 und H, aus dem Cyan NH_3, CO_2 und HCN. $K_3Co(CN)_6$ verhält sich analog dem $K_3Fe(CN)_6$; die stark alkal. werdende Lsg. setzt zuerst einen rosenroten Nd. und später erst blaues und schwarzes Oxyd ab. Schlagdenhauffen (*J. Pharm.* [3] **44**, 100; *J. B.* **1863**, 305). S. a. C. Luckow (*Z. anal. Chem.* **19**, 1; *Chem. N.* **41**, 213; *J. B.* **1880**, 1139); A. Brochet u. J. Petit (*Bull. soc. chim.* [3] **31**, 742; *C.-B.* **1904** II, 315).

Ein von CO_2 befreiter Luftstrom führt aus der Lsg. bzw. Suspension von $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_2Zn(CN)_4$, $Zn_2Fe(CN)_6$ und Berlinerblau schon bei gewöhnlicher Temp., noch mehr bei erhöhter, HCN mit sich fort. E. A. van der Burg (*Maandbl. Natuurw.* **10**, Nr. 7; *Ber.* **14**, 1012; *C.-B.* **1881**, 466; *J. B.* **1881**, 1197). Gegen verd. stärkere Mineralsäuren zeigen die komplexen Cyanide folgendes Verhalten: Wenige, wie $K_2Zn(CN)_4$, werden schon durch k. verd. H_2SO_4 vollständig in HCN und die beiden Sulfate zers. Gmelin. Andere entwickeln mit H_2SO_4 unter B. von Alkalisulfat HCN, während das Schwermetallcyanid unverändert in der Lsg. bleibt, wie beim $Hg(CN)_2$, Schlieper (*Ann.* **59**, (1846) 10), oder für sich ausfällt, wie beim AgCN. F. v. Ittner. Eine geringe Menge HCl kann zwar solche Schwermetallcyanide durch Zerstörung des Alkalicyanids anfangs ohne Zers. ausscheiden, mehr HCl aber zers. sie, besonders beim Erwärmen, vollständig in HCN und das Metallchlorid. Noch andere, wie $K_4Fe(CN)_6$, bilden zwar mit H_2SO_4 oder HCl in der Kälte K_2SO_4 oder KCl, scheiden aber gleichzeitig die komplexe Wasserstoffsäure, wie $H_4Fe(CN)_6$, welche erst beim Erhitzen HCN entwickelt, ab. Fownes (*Phil. Mag. J.* **24**, 21; *Ann.* **48**, (1843) 38); Döbereiner (*Schw.* **28**, (1820) 107); Berzelius (*Schw.* **30**, (1820) 57); Merk (*Repert.* **68**, (1834) 190). Einige dieser komplexen Verbb. endlich widerstehen selbst der Einw. von sd. verd. H_2SO_4 oder HCl. Gmelin. — H_2S fällt aus den Lsgg. der komplexen Cyanide das Schwermetallsulfid bald mit Leichtigkeit, wie beim Cd, Hg und Ag, bald gar nicht, oder nur langsam und unvollkommen, wie beim Zn, Fe, Ni, Co und Kupfer. Gmelin.

Fällt man die Lsg. eines komplexen Alkali-Schwermetall-Cyanids durch Salze anderer Schwermetalle, so entstehen starke mannigfaltig gefärbte

Ndd., welche komplexe Verbb. zweier Schwermetallcyanide darstellen. So gibt $K_4Fe(CN)_6$ mit $CuSO_4$ einen roten Nd. von $Cu_2Fe(CN)_6$ nach: $K_4Fe(CN)_6 + 2CuSO_4 = 2K_2SO_4 + Cu_2Fe(CN)_6$. MOSANDER (*Pogg.* **25**, (1833) 390); WILLIAMSON (*Ann.* **57**, (1846) 245). Diese Ndd. enthalten jedoch häufig einen Teil des ursprünglichen komplexen Cyanids so fest absorbiert, daß es oft selbst durch sd. W. nicht vollständig zu entfernen ist. MOSANDER. — Näheres s. bei den einzelnen Salzen, besonders ds. Handb. IV, **2**, unter Fe und C. — Eine äußerst verd. Lsg. von Ferrocyanid mit einem kolloiden Eisensalz ruft alle Rkk. der Peroxydasen hervor. Die Ferricyanide des kolloiden Fe verhalten sich ähnlich, aber etwas schwächer. J. WOLFF (*Compt. rend.* **146**, 781; *C.-B.* **1908** I, 1873). — $K_4Fe(CN)_6$ setzt sich bei Ggw. von etwas freier Säure mit Ag- oder Cuprosalzen nach: $K_4Fe(CN)_6 + 6AgNO_3 = 6AgCN + 4KNO_3 + Fe(NO_3)_2$, bzw.: $Cu_4Fe(CN)_6 + 2CuCl = 6CuCN + FeCl_2$ um; wendet man Cuprisalze an, so werden diese durch Reduktionsmittel, wie SO_2, reduziert. E. BERGMANN (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, 861; *C.-B.* **1890** II, 815). — Beim Einleiten von Cyan in wss. $K_4Fe(CN)_6$ ähneln die Erscheinungen der Rk. des KCN [s. S. 743], die indessen durch die Verb. des letzteren mit $Fe(CN)_2$ abgeschwächt ist und einer gewissen Dissoziation des Salzes entspricht. BERTHELOT.

Einfluß von Alkaliferro- und -ferricyaniden auf die Koagulation des Blutes: J. LARGUIER DES BANCELS (*Compt. rend.* **147**, 266; *C.-B.* **1908** II, 1050).

D. *Konstitution.* — Cyanide beteiligen sich in ähnlicher Weise wie Halogenide am Aufbau komplexerer Verbb. Die so entstehenden Cyanosalze zeigen in ihrer stöchiometrischen Zus. eine weitgehende Übereinstimmung mit den Halogenosalzen. Die folgende Zusammenstellung: $[Zn(CN)_3]R$; $[Zn(CN)_4]R_2$; $[Cd(CN)_4]R_2$; $[Tl(CN)_4]R$; $[Cr(CN)_6]R_4$; $[Cr(CN)_6]R_3$; $[Mn(CN)_6]R_4$; $[Mn(CN)_6]R_3$; $[Fe(CN)_6]R_4$; $[Co(CN)_6]R_4$; $[Co(CN)_6]R_3$; $[Ni(CN)_4]R_2$; $[Ru(CN)_6]R_4$; $[Rh(CN)_6]R_3$; $[Pd(CN)_4]R_2$; $[Ir(CN)_6]R_3$; $[Pt(CN)_4]R_2$; $[Os(CN)_6]R_4$; $[Cu(CN)_3]R_2$; $[Cu(CN)_2]R_2$; $[Cu_2(CN)_3]R$; $[Ag(CN)_2]R$; $[Au(CN)_2]R$; $[Au(CN)_4]R$; $[Mo(CN)_8]K_4$ usw. zeigt, daß mit Ausnahme der einzigen Verb. $[Mo(CN)_8]K_4$ die höchste Zahl der zum komplexen Säureradikal gehörigen Cyanradikale gleich sechs ist, sodaß also auch bei den Cyanosalzen die gleiche Zahl wie bei den Sauerstoff- und den Halogenosalzen die Grenze bezeichnet, bis zu der die Komplexbildung bei den meisten Elementen erfolgen kann. — Die Cyanide können sich mit Halogeniden und Rhodaniden zu Komplexsalzen, z. B. $\left[Hg{}^{(CN)_2}_{Cl}\right]R$; $\left[Hg{}^{(CN)_2}_{Br}\right]R$; $\left[Hg{}^{(CN)_2}_{J}\right]R$; $\left[Pt{}^{(CN)_4}_{Cl_2}\right]R_2$; $\left[Pt{}^{(CN)_4}_{Br_2}\right]R_2$; $\left[Au{}^{(CN)_2}_{Br_2}\right]R$; $\left[Au{}^{(CN)_2}_{J_2}\right]R$; $\left[Hg{}^{(CN)_2}_{SCN}\right]R$; $\left[Cu{}^{SCN}_{(CN)_3}\right]R_3$; $\left[Cu_2{}^{(SCN)_2}_{(CN)_3}\right]R_3$, vereinigen, welche, da ihre komplexen Säureradikale verschiedene Komponenten enthalten, als Mischsalze zu bezeichnen sind. — Cyanide lagern sich an Oxyde und Sulfide an unter B. von Komplexsalzen, die, wie z. B. $\left[V_2{}^{O_7}_{(CN)_4}\right]K_8$; $\left[V{}^{O}_{(CN)_4}\right]K_2,5H_2O$; $\left[Mo{}^{O_2}_{(CN)_4}\right]K_4,10H_2O$; $\left[Mo_2{}^{(CN)_6}_{S_3}\right]K_6,5H_2O$; $\left[Mo\begin{matrix}S\\O\\(CN)_3\end{matrix}\right]K_4,4H_2O$; $\left[Mo_3{}^{S_4}_{(CN)_8}\right]K_5,7H_2O$, den Halogenoxosalzen entsprechen. — Cyanide, Rhodanide, Nitrate, Oxalate, Nitrite, Sulfite usw. können sich in der mannigfaltigsten Weise miteinander vereinigen. A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl., Braunschweig* **1909**, S. 103, 104 u. 134). — Konstitution der komplexen Eisencyanide, Nitroprusside usw. s. unter Fe und C (ds. *Handb.* IV, **2**). Vgl. a. noch A. WERNER (a. a. O., 175 u. 213).

Ic. Nachweis, Bestimmung und Trennung von Cyanwasserstoff und Cyaniden. A. *Nachweis.* a) *Von Cyanwasserstoff.* — 1. *Allgemeines:* S. LOPES (*J. Pharm. Chim.* [5] **27**, 550; *C.-B.* **1893** II, 150). — 2. *Als Ammoniumrhodanid*: LIEBIG (*Ann.* **61**, (1847) 127; *J. B.* **1847/48**, 987); A. TAYLOR (*Ann.* **65**, (1848) 263; *J. B.* **1847/48**, 987); ALMÉN

(*N. Jahrb. Pharm.* **36**, 226; *C.-B.* **1871**, 797; *J. B.* **1871**, 945); A. Link u. R. Möckel (*Z. anal. Chem.* **17**, 455; *J. B.* **1878**, 1071). — 3. *Mit Kobaltsalzen*: C. D. Braun (*Z. anal. Chem.* **3**, 463; *J. B.* **1864**, 734; *Z. Chem.* [2] **1**, (1865) 451). — 4. *Mit KNO_2, $FeCl_3$ und Schwefelsäure*: G. Vortmann (*Monatsh.* **7**, 416; *J. B.* **1886**, 1956). — 5. *Mit Ferrosalz und Urannitrat*: Carey Lea (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **9**, 121; *J. B.* **1875**, 964). — 6. *Als Berlinerblau*: G. Kassner (*Pharm. Ztg.* **34**, 175; *C.-B.* **1889** I, 548). — 7. *Mit Guajak-Lsg. und Cuprisalzen*: Schönbein (*N. Repert.* **18**, 356; *Z. Chem.* [2] **4**, 503; *Bull. soc. chim.* [2] **10**, 382; *J. B.* **1868**, 865; *Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 67); Eckmann (*N. Jahrb. Pharm.* **32**, 30; *J. B.* **1869**, 923; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 429); Maschka (*N. Jahrb. Pharm.* **32**, 31; *J. B.* **1869**, 923); A. Vogel (*N. Repert.* **18**, 25; *C.-B.* **1869**, 608; *Dingl.* **191**, 254; *J. Pharm.* [4] **10**, 441; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 135; *J. B.* **1869**, 923); W. Preyer (*Arch. Physiol.* **1869**, 146; *N. Jahrb. Pharm.* **32**, 308; *J. B.* **1869**, 924); E. Schaer (*Ber.* **2**, 730; *J. B.* **1869**, 924; *Ber.* **3**, 21; *Bull. soc. chim.* [2] **13**, 420; *Z. anal. Chem.* **9**, 430; *J. B.* **1870**, 1022; *Z. anal. Chem.* **13**, 7; *J. B.* **1874**, 1004); R. Böttger (*J. B. Physik. Ver.* **1868/69**, 15, 27; *J. B.* **1869**, 926); G. Welborn (*Pharm. J. Trans.* [2] **10**, 593; *J. B.* **1869**, 926); E. Lebaigue (*J. Pharm.* [4] **9**, 107; *Z. Chem.* [2] **5**, 352; *J. B.* **1869**, 926; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 429); Gobley, Poggiale, Buignet u. Roussin (*J. Pharm.* [4] **9**, 55; *J. B.* **1869**, 926); Almén (*N. Jahrb. Pharm.* **36**, 226; *C.-B.* **1871**, 797; *J. B.* **1871**, 945); C. v. Schroff jun. (*N. Repert.* **23**, 11; *J. B.* **1874**, 1004); A. Link u. R. Möckel (*Z. anal. Chem.* **17**, 455; *J. B.* **1878**, 1071); R. Böttger (*Z. anal. Chem.* **17**, 409; *J. B.* **1878**, 1071); E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **19**, 204; *Ber.* **14**, 2421; *J. B.* **1881**, 1197); J. C. Brünnich (*Chem. N.* **87**, 173; *C.-B.* **1903** I, 1158); D. Stavorinus (*Z. angew. Chem.* **19**, 615; *C.-B.* **1906** I, 1575). — 8. *Mit Pikrinsäure*: C. D. Braun (*Z. anal. Chem.* **3**, 463; *J. B.* **1864**, 735; *Z. Chem.* [2] **1**, (1865) 451); A. Vogel (*N. Repert.* **14**, 545; *J. B.* **1865**, 735; *C.-B.* **1866**, 400; *Ber. Bayer. Akad.* **1884**, 286; *Ber.* **17**, *Ref.* 540; *J. B.* **1884**, 1615); Almén (*N. Jahrb. Pharm.* **36**, 226; *C.-B.* **1871**, 797; *J. B.* **1871**, 945). — 9. *Mit Natriumpikratpapier*: L. Guignard (*Bull. sci. pharmacol.* **14**, (1907) 689; *C.-B.* **1908** I, 974). — 10. *Mit Phenolphtalin*: E. Weehuizen (*Pharm. Weekbl.* **42**, 271; *C.-B.* **1905** I, 1191). — 11. *Mit Phthalophenonpapier*: Thiéry (*J. Pharm. Chim.* [6] **25**, 51; *C.-B.* **1907** I, 994). — 12. *Mit Blut*: R. Kobert (*Ap. Ztg.* **6**, 386; *Pharm. C.-H.* **32**, 374; *C.-B.* **1891** II, 591). — 13. *Im Gaswasser*: S. Dyson (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, 229; *Dingl.* **251**, 457; *J. B.* **1884**, 1811). — 14. *Im Tabaksrauch*: A. Vogel (*N. Repert.* **18**, 25; *C.-B.* **1869**, 608; *Dingl.* **191**, 254; *J. Pharm.* [4] **10**, 441; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 135; *J. B.* **1869**, 923; *Ber. Bayer. Akad.* **1884**, 286; *Chem. N.* **50**, 270; *Ber.* **17**, *Ref.* 540; *J. B.* **1884**, 1615); W. Preyer (*Arch. Physiol.* **1869**, 146; *N. Jahrb. Pharm.* **32**, 308; *J. B.* **1869**, 924); M. Poggiale u. Marty (*J. Pharm.* [4] **11**, 216; *J. B.* **1870**, 1022); G. Le Bon u. G. Noël (*Compt. rend.* **90**, 1538; *Ber.* **13**, 1882; *J. B.* **1880**, 1071). — 15. *Im Kirschwasser*: Desaga (*N. Jahrb. Pharm.* **26**, 216; *J. B.* **1866**, 826); W. Preyer (*Arch. Physiol.* **1869**, 146; *N. Jahrb. Pharm.* **32**, 308; *J. B.* **1869**, 924); E. Schaer (*Ber.* **2**, 730; *J. B.* **1869**, 924); G. Leube jun. (*Viertelj. prakt. Pharm.* **18**, 440; *Dingl.* **194**, 359; *J. B.* **1869**, 925; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 119); Boudet (*J. Pharm.* [4] **9**, 222; *J. B.* **1869**, 925); J. Nessler u. M. Barth (*Z. anal. Chem.* **22**, 33; *J. B.* **1883**, 1624); K. Windisch (*Arb. Kais. Ges.-Amt.* **11**, 336; *C.-B.* **1895** I, 900). — 16. *In forensischen Fällen*: Vgl. besonders: O. Henry jun. u. E. Humbert (*J. Pharm.* [3] **31**, 171; *Viertelj. prakt. Pharm.* **6**, 587; *J. B.* **1857**, 599); Schönbein (*N. Repert.* **16**, 605; *J. B.* **1867**, 807); L. A. Buchner (*N. Repert.* **17**, 534; *J. prakt. Chem.* **104**, 338; *N. Jahrb. Pharm.* **30**, 193; *J. B.* **1868**, 834; *Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 108); Eckmann (*N. Jahrb. Pharm.* **32**, 30; *J. B.* **1869**, 923; *Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 429); Maschka (*N. Jahrb. Pharm.* **32**, 31; *J. B.* **1869**, 923); H. Ludwig (*Arch. Pharm.* **187**, 56; *J. B.* **1869**, 927); D. Huizinga (*C.-B. med. Wiss.* **1868**, 865; *Z. anal. Chem.* **8**, 233; *J. B.* **1869**, 927); Almén (*N. Jahrb. Pharm.* **36**, 226; *C.-B.* **1871**, 797; *J. B.* **1871**, 945); H. Struve (*Z. anal. Chem.* **12**, 14, 164; *J. B.* **1873**, 950); E. Rennard (*Pharm. Z. Rußl.* **1873**, 230; *J. B.* **1873**, 951); E. Schaer (*Z. anal. Chem.* **13**, 7; *J. B.* **1874**, 1004); C. v. Schroff jun. (*N. Repert.* **23**, 111; *J. B.* **1874**, 1004); Fr. Selmi (*Ber.* **7**, 80; **11**, 1692; *J. B.* **1874**, 1020; **1878**, 1072); N. Sokoloff (*Ber.* **8**, (1875) 434; **9**, (1876) 1023; *J. B.* **1876**, 1005); J. Sorokin (*Ber.* **10**, 708; *Bull. soc. chim.* [2] **28**, 110; *J. B.* **1877**, 327 u. 1073); E. Ludwig u. J. Mauthner (*Wien. med. Bl.* **1880**, Nr. 44; *J. B.* **1880**, 1236; *C.-B.* **1881**, 42; *Z. anal. Chem.* **20**, 604; *J. B.* **1881**, 1197); Ch. Brame (*Compt. rend.* **92**, 426; *J. B.* **1881**, 1064); E. Reichardt (*Arch. Pharm.* [3] **19**, 204; *Ber.* **14**, 2421; *J. B.* **1881**, 1197); H. Beckurts u. P. Schönfeldt (*Arch. Pharm.* [3] **21**, 576; *Ber.* **16**, 2690; *Chem. N.* **48**, 199; *J. B.* **1883**, 1595); A. Hilger u. K. Tamba (*Mitt. pharm. Instit. Erlangen* **2**, 286; *C.-B.* **1889** II, 717); F. Filsinger (*Chem. Ztg.* **20**, 305; *C.-B.* **1896** I, 1147); D. Ganassini (*Boll. soc. med.-chir. di Pavia* 10. 6. **1904**; *C.-B.* **1904**, II, 718; *Boll. Chim. Farm.* **43**, 715; **44**, 519 u. 558; **45**, 745; *C.-B.* **1904** II, 1663; **1905** II, 1036; **1906** II, 1783); A. de Dominicio (*Boll. Chim. Pharm.* **44**, 337; *C.-B.* **1905** II, 265); G. Calvi u. M. Malacarne (*Giorn. Farm. Chim.* **56**, 5; *C.-B.* **1907** I, 676). Kritische Untersuchungen: W. Maisel

(*Forschungsber. Lebensm.* **2**, (1895) 399; *C.-B.* **1896** I, 330). — 17. *Im Blut*: R. KOBERT. — 18. *Neben HCl, HBr und HJ*: A. LONGI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 87; *Chem. N.* **47**, 209; *J. B.* **1883**, 1532). — 19. *Neben $H_4Fe(CN)_6$*: W. AUTENRIETH (*Arch. Pharm.* **231**, 99; *Ber.* **26**, *Ref.* 727; *C.-B.* **1893** I, 773). — 20. *Neben HSCN, $H_4Fe(CN)_6$, $H_3Fe(CN)_6$ und ihren Salzen*: L. E. PREISS (*Am. Chem. J.* **28**, 240; *C.-B.* **1902** II, 1077).

b) *Von Cyaniden.* — 1. *Als Rhodanid*: A. FRÖHDE (*Pogg.* **119**, 317; *C.-B.* **1863**, 698; *Dingl.* **170**, 116; *Bull. soc. chim.* **6**, 26; *Chem. N.* **8**, 111, 137; *Viertelj. prakt. Pharm.* **13**, 434; *J. B.* **1863**, 701). — 2. *Mit Ferrosalz und Urannitrat*: CAREY LEA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **9**, 121; *J. B.* **1875**, 964). — 3. *In Abwässern*: RUBNER u. VON BUCHKA (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **28**, 338; *C.-B.* **1908** II, 105). — 4. *Neben Chloriden*: F. S. BARFF (*Laborat.* **1**, 345; *Z. Chem.* [2] **3**, 734; *Bull. soc. chim.* [2] **9**, 312; *J. B.* **1867**, 861; *Z. anal. Chem.* **7**, 247; *J. B.* **1868**, 864). — 5. *Neben Ferrocyaniden*: E. JACQUEMIN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, 135; *J. B.* **1875**, 964); E. A. VAN DER BURG (*Ber.* **14**, 1012; *Maandbl. Natuurw.* **10**, Nr. 7; *C.-B.* **1881**, 466; *J. B.* **1881**, 1197); E. LUDWIG u. J. MAUTHNER (*Wien. med. Bl.* **1880**, Nr. 44; *J. B.* **1880**, 1236; *C.-B.* **1881**, 42; *Z. anal. Chem.* **20**, 604; *J. B.* **1881**, 1197); W. J. TAYLOR (*Chem. N.* **50**, 227; *J. B.* **1884**, 1615; *Ber.* **18**, (1885) *Ref.* 37); W. AUTENRIETH (*Arch. Pharm.* **231**, 99; *Ber.* **26**, *Ref.* 727; *C.-B.* **1893** I, 773). — 6. *Neben Rhodaniden und Ferrocyaniden*: ST. R. BENEDICT (*Am. Chem. J.* **32**, (1904) 480; *C.-B.* **1905** I, 123). — 7. *Neben Halogen-, Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodan-Verbb.*: C. WILLGERODT (*Chem. Ztg.* **10**, 637, 665; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 465).

B. *Bestimmung.* a) *Von Cyanwasserstoff.* — 1. *Allgemeines*: G. VENTUROLI (*L'Orosi* **15**, 85; *C.-B.* **1892** II, 57); P. L. JUMEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 346; *C.-B.* **1893** II, 148); G. DENIGÈS (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, 10; *C.-B.* **1894** I, 355; *Ann. Chim. Phys.* [7] **6**, 381; *C.-B.* **1895** II, 1060); G. GREGOR (*Z. anal. Chem.* **33**, 30; *Ber.* **27**, *Ref.* 208; *C.-B.* **1894** I, 394). — 2. *Als Silbercyanid:* A. SOUCHAY (*Z. anal. Chem.* **2**, 173; *J. B.* **1863**, 701; *C.-B.* **1864**, 479); S. FELDHAUS (*Z. anal. Chem.* **3**, 34; *C.-B.* **1864**, 1012; *J. B.* **1864**, 725). — 3. *Durch Fällung als Berliner Blau:* W. LEYBOLD (*J. Gasbel.* **33**, 336, 383, 427; *C.-B.* **1890** II, 501, 531). — 4. *Mit HgCl:* A. ARCHETTI (*Chem. Ztg.* **26**, 555; *C.-B.* **1902** II, 298). — 5. *Im Chloralcyanhydrin:* SCHÄRGES (*Arch. Pharm.* [3] **26**, 984; *J. B.* **1888**, 2564; *C.-B.* **1889** I, 22). — 6. *In offizinellen Wässern*: Vgl. besonders: A. SOUCHAY (*Z. anal. Chem.* **2**, 173; *J. B.* **1863**, 701; *C.-B.* **1864**, 479); S. FELDHAUS (*Z. anal. Chem.* **3**, 34; *C.-B.* **1864**, 1012; *J. B.* **1864**, 725); RIECKHER (*N. Jahrb. Pharm.* **22**, 17; *J. B.* **1864**, 725); H. C. VIELHABER (*Arch. Pharm.* [3] **13**, 408; *J. B.* **1878**, 1071; *Ber.* **12**, (1879) 271); O. LINDE (*Pharm. C.-H.* **28**, 307; *Ber.* **20**, *Ref.* 601; *J. B.* **1887**, 2441); ROCQUES (*Bull. soc. chim.* [2] **47**, 303; *J. B.* **1887**, 2487); E. UTESCHER (*Ap. Ztg.* **3**, 69; *Chem. Ztg.* **12**, 52; *C.-B.* **1888**, 498; *J. B.* **1888**, 2564); G. GREGOR (*Pharm. C.-H.* **33**, 507; *C.-B.* **1892** II, 630; *Z. anal. Chem.* **33**, 30; *Ber.* **27**, *Ref.* 208; *C.-B.* **1894** I, 394); C. WEISS (*Pharm. Ztg.* **38**, 72; *C.-B.* **1893** I, 503); G. DENIGÈS (*J. Pharm. Chim.* [5] **29**, 10; *C.-B.* **1894** I, 355); K. WINDISCH (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **11**, 336; *C.-B.* **1895** I, 900); G. GUÉRIN (*J. Pharm. Chim.* [6] **22**, (1905) 433; *C.-B.* **1906** I, 89). Übersicht über die Methoden: C. GLÜCKSMANN (*Pharm. Post* **27**, 145, 184, 206, 217, 273, 401 u. 525; **28**, 209, 533, 545, 569, 582 u. 609; **29**, 29 u. 41; *C.-B.* **1894** I, 976 u. 1100; II, 116, 348 u. 672; **1895** I, 134; II, 185; **1896** I, 131, 329 u. 623). — 7. *Im Bittermandelöl:* E. KREMERS u. O. S. SCHREINER (*Pharm. Ztg.* **41**, 687; *C.-B.* **1896** II, 928). — 8. *Im Samen von Phaseolus lunatus:* E. KOHN-ABREST (*Monit. scient.* [4] **20**, (1906) II, 797; *C.-B.* **1907** I, 69). — 9. *Im Tabaksrauch:* H. THOMS (*Ber. d. Pharm. Ges.* **10**, 19; *C.-B.* **1900** I, 826; *Z. physiol. Chem.* **37**, (1902) 250; *C.-B.* **1903** I, 596); J. HABERMANN (*Z. physiol. Chem.* **37**, (1902) 1; *C.-B.* **1903** I, 53); R. HIRN (*Z. österr. Ap.-Ver.* **41**, (1903) 1454; *C.-B.* **1904** I, 532). — 10. *In Leichenteilen:* A. SEYDA (*Chem. Ztg.* **14**, 128, 181, 198; *C.-B.* **1890** I, 742). Weitere Literatur s. S. 747. — 11. *Neben Cl in organischen Stoffen:* BERTHELOT (*Compt. rend.* **92**, 267; *Bull. soc. chim.* [2] **36**, 71; *J. B.* **1881**, 1197). — 12. *Neben Cl, Br und Jod:* G. ERRERA (*Gazz. chim. ital.* **18**, 244; *J. B.* **1888**, 2527). — 13. *Neben HCl und HSCN:* P. L. JUMEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **9**, 346; *C.-B.* **1893** II, 148). — 14. *Neben HCl, $H_4Fe(CN)_6$ und HSCN:* W. BORCHERS (*Repert. anal. Chem.* **1881**, 130; *Ber.* **14**, 1587; *J. B.* **1881**, 1165; *Z. anal. Chem.* **22**, 92; *Chem. N.* **47**, 218; *J. B.* **1883**, 1531).

b) Von Cyaniden. — 1. *Allgemeines:* P. BOLLEY (*Ann.* **87**, 254; *J. B.* **1853**, 680); H. ROSE (*Pogg.* **115**, 494, 557; *Z. anal. Chem.* **1**, 193, 288; *Répert. Chim. appl.* **4**, 344; *Chem. N.* **6**, 277; *J. B.* **1862**, 611); A. FROEHDE (*Z. Chem.* **1864**, 407; *Z. anal. Chem.* **3**, 181, 380; *J. B.* **1864**, 724); J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). — 2. *Als Silbercyanid*: CH. HEISCH (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, 219; *J. B.* **1849**, 580); J. MÜLLER (*Viertelj. prakt. Pharm.* **10**, 27; *J. B.* **1860**, 672). — 3. *Nach der* KJELDAHL'*schen Methode*: A. v. ASBÓTH (*Ungar. Akad. Wissensch.*; *C.-B.* **1886**, 161; *J. B.* **1886**,

1954). — 4. *Elektrolytisch:* J. H. Hildebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 447; *C.-B.* **1907** II, 8). — 5. *Elektrometrisch:* J. L. R. Morgan (*Z. physik. Chem.* **17**, 513; *C.-B.* **1895** II, 560). — 6. *In ammoniakalischen Flüssigkeiten:* R. Forber Carpenter u. S. E. Linder (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 577; *C.-B.* **1904** II, 1350). — 7. *Im Ammoniakwasser:* M. A. Pendrié (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 1006; *C.-B.* **1889** I, 43). — 8. *In Abwässern:* Rubner u. von Buchka (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **28**, 338; *C.-B.* **1908** II, 106). — 9. *In der Gasreinigungsmasse:* Leschhorn (*Z. angew. Chem.* **1888**, 616; *J. B.* **1888**, 2564); M. A. Pendrié; H. Drehschmidt (*J. Gasbel.* **35**, 221, 268; *C.-B.* **1892** I, 1006); W. Leybold (*Z. anal. Chem.* **32**, 571; *Ber.* **26**, *Ref.* 948; *C.-B.* **1893** II, 984); A. O. Nauss (*J. Gasbel.* **43**, 696; *C.-B.* **1900** II, 785). — 10. *In unreinen, namentlich Zn enthaltenden Lsgg.:* J. E. Clennel (*Chem. N.* **71**, 274; *C.-B.* **1895** II, 185). — 11. *Neben Chloriden:* F. B. Gatehouse (*Chem. N.* **84**, 197; *C.-B.* **1901** II, 1215). — 12. *Neben komplexen Cyaniden und anderen Substanzen:* J. E. Clennel (*Chem. N.* **72**, 227; *C.-B.* **1895** II, 1132). — 13. *Neben Cyanaten:* J. W. Mellor (*Z. anal. Chem.* **40**, 17; *C.-B.* **1901** I, 754; *Analyst* **26**, 286; *C.-B.* **1901** II, 1368); E. Victor (*Z. anal. Chem.* **40**, 462; *C.-B.* **1901** II, 710).

c) *Titrimetrische Bestimmung von Cyanwasserstoff und Cyaniden.* — 1. *Allgemeines:* L. Péan de Saint-Gilles (*Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, (1859) 374; *J. B.* **1858**, 584); R. Engel (*Compt. rend.* **102**, 214, 262; *Ann. Chim. Phys.* [6] **8**, 564; *Chem. N.* **53**, 87; *J. B.* **1886**, 1897); L. W. Andrews (*Am. Chem. J.* **30**, 187; *C.-B.* **1903** II, 911); E. Rupp (*Arch. Pharm.* **243**, 458; *C.-B.* **1905** II, 1288). — 2. *Mit Jod-Lsg.:* Fordos u. Gélis (*Compt. rend.* **35**, 224; *Instit.* **20**, 254; *J. Pharm.* [3] **23**, 48; *Chem. Gaz.* **1852**, 387; *Pharm. C.-B.* **1852**, 713; *J. B.* **1852**, 725); J. Robertson (*Pharm. J. Trans.* **13**, 105; *Pharm. C.-B.* **1853**, 703; *J. B.* **1853**, 681); J. Tipp (*Viertelj. prakt. Pharm.* **4**, 70; *J. B.* **1855**, 817). — 3. *Mit Silber-Lsg.:* Liebig (*Ann.* **77**, 102; *J. Pharm.* [3] **19**, 297; *Pharm. C.-B.* **1851**, 334; *J. B.* **1850**, 595); L. Siebold (*Pharm. J. Trans.* [3] **9**, 191; *Analyst* **2**, 343; *Ber.* **11**, 1834; *J. B.* **1878**, 1072); P. Macewan (*Pharm. J. Trans.* **1883**, 341; *Ber.* **16**, (1883) 2939); G. Gregor (*Z. anal. Chem.* **33**, 30; *Ber.* **27**, *Ref.* 208; *C.-B.* **1894** I, 394); W. J. Sharwood (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 400; *C.-B.* **1897** II, 68); Lextreit (*J. Pharm. Chim.* [6] **11**, 323; *C.-B.* **1899** I, 1001); G. Guérin (*J. Pharm. Chim.* [6] **22**, (1905) 433; *C.-B.* **1906** I, 89). — 4. *Mit Cuprisalz-Lsg. bei Ggw. von NH_3:* C. Mohr (*Ann.* **94**, 198; *J. prakt. Chem.* **66**, 129; *Pharm. C.-B.* **1855**, 409; *Chem. Gaz.* **1855**, 248; *J. B.* **1855**, 817); Liebig (*Ann.* **95**, 118; *J. prakt. Chem.* **66**, 463; *Pharm. C.-B.* **1855**, 559; *J. B.* **1855**, 818); A. Ferrein (*Viertelj. prakt. Pharm.* **7**, 388; *J. B.* **1858**, 628); H. Buignet (*J. Pharm.* [3] **35**, 168; *Répert. Chim. appl.* **1**, 489; *J. B.* **1859**, 694); J. Mc Dowall (*Chem. N.* **89**, 229; *C.-B.* **1904** II, 155). — 5. *Mit $HgCl_2$:* J. B. Hannay (*J. Chem. Soc.* **33**, 245; *Chem. N.* **37**, 129; *Ber.* **11**, 807; *Z. anal. Chem.* **17**, 368; *J. B.* **1878**, 1071).

d) *Kolorimetrische Bestimmung.* — Mit Eisen: Th. J. Herapath (*Chem. Gaz.* **1853**, 294; *J. prakt. Chem.* **60**, 242; *J. B.* **1853**, 681).

C. *Trennung.* — Von HCl: Th. W. Richards u. S. K. Singer (*Am. Chem. J.* **27**, 205; *C.-B.* **1902** I, 949). — Best. und Trennung der Cyanide, Cyanate, Rhodanide und Sulfide: J. Milbauer (*Z. anal. Chem.* **42**, 77; *C.-B.* **1903** I, 1046). — Best. und Trennung von Cyan-Verbb. und deren Verunreinigungen: W. Feld (*J. Gasbel.* **46**, 561, 603, 629, 642, 660; *C.-B.* **1903** II, 1398); R. Witzeck (*J. Gasbel.* **47**, 545; *C.-B.* **1904** II, 479). — Schema zum Nachweis und zur Trennung von Cyaniden, Ferro- und Ferricyaniden, Sulfiden, Chloriden, Bromiden und Jodiden in Gemengen dieser Verbb.: J. S. C. Wells u. H. T. Vulte (*Analyst* **14**, 169; *C.-B.* **1889** II, 699).

Handelsanalyse von Ferrocyaniden: H. G. Colman (*Analyst* **33**, 261; *C.-B.* **1908** II, 638). — Analyse der Handelscyanide: O. Herting (*Z. angew. Chem.* **14**, 585; *C.-B.* **1901** II, 237). — Technische Analyse von Cyanid-Lsgg.: W. Bettel (*Chem. N.* **72**, (1895) 286, 298; *C.-B.* **1896** I, 329). — Best. von C, H und N in den Cyaniden: J. A. Muller (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, 951; *C.-B.* **1905** II, 1120). — Best. der Cyangruppe in den wenig dissoziierten Salzen: V. Borelli (*Gazz. chim. ital.* **37** I, 429; *C.-B.* **1907** II, 636).

II. Ammoniumcyanid. NH_4CN.

A. *Bildung.* — S. a. S. 725, 726, 728, 730, 736, 737. — 1. 1 Vol. NH_3-Gas verbindet sich mit 1 Vol. HCN-Dampf zu 2 Vol. NH_4CN. Bineau (*Ann. Chim. Phys.* **70**, (1839) 263). — 2. Beim Überleiten eines Gemisches von CS_2-Dämpfen und NH_3 über glühende Fe- oder Cu-Späne nach: $CS_2 + 2NH_3 + 2Cu = 2CuS + H_2 + NH_4CN$. H. Schwarz (*Dingl.* **191**, 399; *Bull. soc. chim.* [2] **12**, 167; *J. B.* **1869**, 1035). — 3. NH_3 liefert in der Glühhitze mit organischen Verbb., mit Kohle

und selbst mit Graphit oder CO diese Verb. CLOUET (*Ann. Chim.* **11**, (1791) 30; *Crell. Ann.* **1796**, 1, 45); BONJOUR (*J. polytechn., Cah.* **3**, 436; *Scher. J.* **1**, (1799) 117; *Ann.* **36**, (1840) 64; *J. prakt. Chem.* **23**, (1841) 232); KUHLMANN (*Ann.* **38**, (1841) 62). Beim Überleiten von trockenem NH_3 über sorgfältig gereinigte Holzkohle bei der höchsten im Gasofen erzeugbaren Temp. entsteht neben wenig NH_4CN nur ein Gemenge von 23 Vol. N und 77 Vol. H, aber keine Spur eines Kohlenwasserstoffs. C. WELTZIEN (*Ann.* **132**, 224; *J. B.* **1864**, 297; *C.-B.* **1865**, 287). S. a. S. 726 u. unten. — 4. NO, N_2O_3 und HNO_3 wirken auf organische Verbb., auch wenn diese frei von N sind, häufig unter B. von NH_4CN ein. GMELIN (*Hdb. organ. Chem.*, 4. Aufl., *Heidelberg* **1848**, I, 303). S. a. KUHLMANN (*Ann.* **29**, (1839) 284). — 5. In den Prodd. der Steinkohlen-Dest. bildet sich auf Kosten des entstandenen NH_3 eine gewisse Menge NH_4CN. M. A. PENDRIÉ (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 1006; *C.-B.* **1889** I, 43). S. a. W. LEYBOLD (*J. Gasbel.* **33**, 336; *C.-B.* **1890** II, 500). — 6. Bei der Berührung der Flamme von durch wss. NH_3 geleitetem Leuchtgas mit Wasser. DE ROMILLY (*Compt. rend.* **65**, 865; *J. B.* **1867**, 352; *J. prakt. Chem.* **103**, 382; *C.-B.* **1868**, 415). Zur Erzeugung von kristallisiertem NH_4CN ist es notwendig, das NH_3 zu trocknen. LANGLOIS (*Compt. rend.* **65**, 964; *J. Pharm.* [5] **7**, 186; *J. B.* **1867**, 352). — 7. Aus CO und NH_3 entsteht beim Erhitzen in Ggw. von Pt oder bei der Einw. elektrischer Funken oder Entladungen von hoher Frequenz NH_4CN nur in geringer Menge. Die Haupt-Rk. ist B. von NH_4CNO, das sich schnell in $CO(NH_2)_2$ umlagert. H. JACKSON u. D. NORTHALL-LAURIE (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 118; *C.-B.* **1905** I, 1463). — 8. Neben NH_4Cl bzw. NH_4Br bei der Einw. von $CHCl_3$ bzw. $CHBr_3$ auf NH_3. S. CLOËZ (*Compt. rend.* **46**, 344; *J. prakt. Chem.* **74**, 84; *J. B.* **1858**, 345). S. a. HEINTZ (*Pogg.* **98**, 263; *Ber. Berl. Akad.* **1856**, 161; *Ann.* **100**, 369; *J. prakt. Chem.* **68**, 57; *C.-B.* **1856**, 360; *J. B.* **1856**, 558); G. ANDRÉ (*Compt. rend.* **102**, 553; *J. B.* **1886**, 627). — 9. Neben anderen Prodd. bei Einw. von NH_4Cl auf $(NH_4)_4K_2(CN)_6,Fe_2(CN)_6$. J. MATUSCHEK (*Chem. Ztg.* **29**, 439; *C.-B.* **1905** I, 1594). — 10. Neben $(NH_4)_2CO_3$, $H.CO_2NH_4$ und hauptsächlich Cyan beim Erhitzen von $(NH_4)_2C_2O_4$ mit Glycerin. L. STORCH (*Ber.* **19**, 2456; *J. B.* **1886**, 1171). — 11. Aus CaC_2 und NH_3 bei 650° nach: $CaC_2 + 4NH_3 = NH_4CN + CaCN_2 + 4H_2$. R. SALVADORI (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 236; *C.-B.* **1905** I, 1703). — 12. Wenn man ein Gemenge von 1 Vol. CH_4 und 2 Vol. N dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen aussetzt, so bildet sich NH_4CN, ohne daß unter diesen Bedingungen CH_4 zunächst in C_2H_2 verwandelt würde. A. FIGUIER (*Compt. rend.* **102**, 694; *Ber.* **19**, *Ref.* 281; *J. B.* **1886**, 281). — 13. B. aus Luftstickstoff: BRENEMANN (*J. Am. Chem. Soc.* **11**, (1889) 32; *Ber.* **23**, (1890) *Ref.* 546; *C.-B.* **1890** I, 548).

B. *Darstellung.* a) *Des festen Salzes.* — 1. Man erhitzt in einem Destillierapparate, dessen Vorlage mit Eis und NaCl umgeben ist, in möglichst trockenem Zustande entweder $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ oder ein Gemenge von KCN und NH_4Cl, wozu die Wärme des Wasserbades mehr als genügend ist, BERZELIUS (*Lehrb.*); oder ein inniges Gemenge von 3 T. $K_4Fe(CN)_6$ und 2 T. NH_4Cl nach: $K_4Fe(CN)_6 + 4NH_4Cl = 4NH_4CN + 4KCl + Fe(CN)_2$, oder ein inniges Gemenge von 126 T. (1 Mol.) $Hg(CN)_2$ und 54 T. (1 Mol.) NH_4Cl nach: $Hg(CN)_2 + 2NH_4Cl = 2NH_4CN + HgCl_2$. Dieses Gemenge schm. bei gelindem Erhitzen, entwickelt NH_4CN in Dampfform und hinterläßt $HgCl_2$. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 231; **70**, (1839) 263). — 2. Man leitet trockenes NH_3 über trockene, in einer Porzellanröhre glühende Kohle in eine mit einer Kältemischung umgebene Vorlage (U-Röhre), in der sich NH_4CN in kleinen Säulen verdichtet. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* **67**, (1838) 111). Zwischen 1000° und 1100° bildet sich beim Leiten von NH_3 über Kohle stets NH_4CN; die Ausbeute ist bei Anwendung eines Gemenges von NH_3, N und H größer. Die Maximalausbeute findet bei 1100° und bei

Anwendung eines Gasgemenges statt, in dem das NH_3 gleich $^1/_{26}$ das Gemenges von 1 N zu 10 H ist. Unter diesen Bedingungen bilden sich mindestens 70% des N des NH_4CN aus dem freien N des Gemisches. D. LANCE (*Compt. rend.* **124**, 819; *C.-B.* **1897** I, 1093). S. a. E. BERGMANN (*J. Gasbel.* **39**, 117 u. 140; *C.-B.* **1896** I, 744 u. 802); L. ROEDER u. H. GRÜNWALD (*D. R.-P.* 132909 (1901); *C.-B.* **1902** II, 235). Vgl. a. S. 726. — 3. Beim Überleiten von NH_3 und Kohlenwasserstoffen in der Glühhitze über Kohle. Um einen mittleren senkrechten, mit Kohle gefüllten Schacht sind beiderseitig senkrechte Züge aus feuerfestem Material derart angeordnet, daß die Heizgase durch die eine Hälfte der Züge auf- und durch die andere Hälfte absteigen müssen, um entweichen zu können. Sind die Züge ins Glühen gekommen, so stellt man die Heizgase ab und leitet, also in entgegengesetzter Richtung, NH_3 mit Kohlenwasserstoffen ein. Das Gasgemisch erhitzt sich auf diesem Wege und gelangt nach Durchströmen beider Hälften von Zügen in den mittleren, mit Kohlen beschickten Schacht. Diesen von unten nach oben durchstreichend, tritt es als NH_4CN aus. W. SCHULTE u. F. A. SAPP (*D. R.-P.* 75883 (1893); *Ber.* **27** (1894) *Ref.* 927). — 4. Darst. aus Schlempe: H. REICHARDT u. J. BUEB (*D. R.-P.* 86913 (1894); *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 530).

b) *Der wäßrigen Lösung.* — 1. Man vermischt eine wss. Lsg. von HCN mit wss. NH_3. F. v. ITTNER (*Beitr. zur Gesch. der Blausäure, Freiburg und Konstanz* **1809**). — 2. Man destilliert 2 T. $K_4Fe(CN)_6$ mit 3 T. NH_4Cl und 10 T. H_2O. F. v. ITTNER. — 3. Man destilliert eine wss. Lsg. von 127 T. (1 Mol.) $Hg(CN)_2$ und 54 T. (1 Mol.) NH_4Cl. DUFLOS (*Schw.* **65**, (1832) 106).

C. *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallisiert in farblosen Würfeln oder farrenkrautartig, GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **77**, (1811) 128; **95**, (1815) 136; *Schw.* **2**, (1811) 204; **16**, (1816) 1; *Gilb.* **40**, (1812) 229; **53**, (1816) 1 u. 138), in wasserfreien quadratischen Säulen, BERZELIUS, in farblosen Würfeln. P. GROTH (*Chem. Kryst.*, *Leipzig* **1906**, I, 203). — Schmeckt und riecht nach NH_3 und HCN gleichzeitig. F. v. ITTNER. Die Kristalle halten sich in einem verschlossenen, mit Eis umgebenen Gefäße einige Zeit unzersetzt. LANGLOIS.

Bildungswärme: Bei der Vereinigung von gel. HCN mit gel. NH_3: ungefähr 1300 cal.; HCN (Gas) + NH_3 (Gas) = NH_4CN (fest) ... + 20500 cal., C + N_2 + $2H_2$ = CNH,NH_3 (fest) ... +5500 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 448; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 220; *Z. Chem.* [2] **7**, 393; *J. B.* **1871**, 78). — C + N_2 + H_4 = NH_4CN (fest) ... + 32.5 Kal., HCN (Gas) + NH_3(Gas) = NH_4CN (fest) ... + 20.5 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **78**, 1092; *C.-B.* **1874**, 320; *J. B.* **1874**, 113). — C (Diamant) + N_2 + H_4 = NH_3,HCN ..... + 3200 cal. (fest), ... + 1200 cal. (gel.); CN + N + H_4 = NH_4CN .... + 40500 cal. (fest), ... — 36100 cal. (gel.); HCN (Gas) + NH_3(Gas) = NH_3,HCN .... + 20500 (fest); HCN (gel.) + NH_3 (gel.) = NH_3,HCN .... + 1300 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **91**, 82 u. 83; *C.-B.* **1880**, 581; *J. B.* **1880**, 121). S. a. BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **108**, 1217; *C.-B.* **1889** II, 136).

Sdp.: 36°. GAY-LUSSAC. — DD.: Gef. 0.79 bei 100° (ber. 0.76). H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. TROOST (*Compt. rend.* **56**, 891; *Instit.* **31**, 148; *Ann.* **127**, 274; *C.-B.* **1863**, 534; *J. B.* **1863**, 17 u. 38). — Dampfspannung: 450 mm bei +22°, GAY-LUSSAC; nach ISAMBERT (*Compt. rend.* **94**, (1882) 959; *J. B.* **1883**, 185):

t°	7.4	9.2	9.3	9.4	10.2	11.0	11.2	11.4
mm	176.7	196.0	200.0	202.0	214	227.4	234.0	235.4
t°	12.0	14.3	14.4	15.7	15.7	15.7	17.0	17.2
mm	246.2	265.5	266.3	296.9	300.9	300.5	322.4	326.2.

Die Tension bei Ggw. von überschüssigem HCN ist dieselbe wie die des HCN allein. ISAMBERT (*Compt. rend.* **94**, 958; *Ber.* **15**, 1184; *J. B.* **1882**, 238; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, 332; *J. B.* **1883**, 102).

Ll. in A. und in W. Die wss. Lsg. reagiert alkalisch. F. v. ITTNER. — *Lösungswärme:* In 180 T. W.: —4400 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 448; *Bull. soc. chim.* [2] **16**, 220; *Z. Chem.* [2] **7**, 393; *J. B.* **1871**, 78). Für 1 T. in 50 bis 100 T. W.

—4.36 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, 24; *C.-B.* **1873**, 603; *J. B.* **1873**, 76; *Ann. Chim. Phys.* [5] **4**, (1875) 104).

D. *Chemisches Verhalten.* — Die Zers. erfolgt bei gewöhnlicher Temp. um so schneller, je höher diese ist, LANGLOIS, beim Erwärmen sehr schnell, GAY-LUSSAC, in H etwas langsamer als in Luft, aus welcher O absorbiert wird. BINEAU. — Bei der Zers. verwandeln sich die Kristalle unter Beibehaltung der äußeren Form in eine schwarzbraune M. (*Azulmsäure*). BERZELIUS. — Verdampft beim Erhitzen unzers., LANGLOIS; BINEAU; zers. sich etwas unter Entw. von NH_3. E. BERGMANN (*J. Gasbel.* **39**, 140; *C.-B.* **1896** I, 802). S. a. TIEFTRUNK (*J. Gasbel.* **21**; *J. B.* **1878**, 123). Der Dampf läßt sich leicht entzünden und brennt mit gelblicher Flamme, BINEAU, und unter Abscheidung von Ammoniumkarbonat. F. v. ITTNER.

Cl zersetzt unter Wärmeentw. und B. von flüchtigem Cyanchlorid; Br wirkt ähnlich. LANGLOIS. — Einw. auf Cuprisalze: C. MOHR (*Ann.* **94**, 198; *J. prakt. Chem.* **66**, 129; *Pharm. C.-B.* **1855**, 409; *J. B.* **1855**, 817). — Wird durch $KMnO_4$ direkt in $CO(NH_2)_2$ umgewandelt. J. E. MARSH (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 248; *C.-B.* **1903** I, 382). — Einw. auf Ketone: WL. GULEWITSCH u. TH. WASMUS (*Ber.* **39**, 1181; *C.-B.* **1906** I, 1649); J. JAWELOW (*Ber.* **39**, 1195; *C.-B.* **1906** I, 1651); W. WIEKMANN (*Ber.* **39**, 1200; *C.-B.* **1906** I, 1652). — Auf Aldehyde: N. LJUBAWIN (*Bull. soc. chim.* [2] **37**, 341 u. 542; *C.-B.* **1882**, 38 u. 39; *J. B.* **1882**, 732). — Auf Formaldehyd: R. JAY u. TH. CURTIUS (*Ber.* **27**, 59; *C.-B.* **1894** I, 413). — Auf Glyoxal: N. LJUBAWIN (*J. russ. phys. Ges.* **1881**, 329; **1882**, 161; *Ber.* **14**, (1881) 1713; **15**, (1882) 1448; *J. B.* **1881**, 585; **1882**, 732). — Auf Salicylaldehyd: W. HAARMANN (*Ber.* **6**, 340; *J. B.* **1873**, 701). — Auf Alloxan: A. RÖSING u. L. SCHISCHKOFF (*Compt. rend.* **46**, 104; *Instit.* **26**, 20; *Ann.* **106**, 255; *J. prakt. Chem.* **75**, 52; *C.-B.* **1858**, 344; *J. B.* **1858**, 309).

E. *Konstitution.* — Läßt sich auch als Methenyldiamin betrachten. A. W. HOFMANN (*Ber. Berl. Akad.* **1865**, 649; *Z. Chem.* [2] **2**, 161; *C.-B.* **1866**, 305; *J. B.* **1865**, 417).

F. *Physiologisches Verhalten.* — Wirkt höchst giftig. LANGLOIS. — Wrkg. auf Muskeln und Nerven: T. L. BRUNTON u. TH. CASH (*Proc. Roy. Soc.* **32**, 384; *J. B.* **1881**, 1064).

G. *Zusammensetzung.* — LANGLOIS findet 61.54% Cyan. GMELIN [ber. 59.04. GTBR.].

III. Hydrazin- und Ammoniumsalze der Kohlensäure, Perkohlensäure und Carbaminsäure.

Übersicht: A. Hydrazinkarbonat, S. 752. — B. Ammoniumkarbonate. a) Allgemeines, S. 753. — b) Sekundäres, $(NH_4)_2CO_3,H_2O$, S. 753. — c) Diprimär-sekundäres, $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3,H_2O$, S. 755. — d) Primäres, NH_4HCO_3, S. 756. — e) $8NH_3,9CO_2,10H_2O$, S. 759. — f) Ammoniumperkarbonat. α) Allgemeines, S. 759. — β) $(NH_4)_2CO_4,2H_2O$, S. 759. — C. Ammoniumcarbamat, $(NH_4)CO_2(NH_2)$, S. 760. — D. Ammoniumkarbonat mit Ammoniumcarbamat. a) $NH_4HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$, S. 764. — b) $2NH_4HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$, S. 767. — c) Salze von verschiedener Zus., S. 768.

A. *Hydrazinkarbonat. Diammoniumkarbonat.*

Wss. Lsg. von Hydrazin zieht schon aus der Luft CO_2 an. Beim Verdunsten der mit CO_2 gesättigten Fl. in der Luftleere bleibt ein stark kaustischer Sirup zurück, der mit H_2SO_4 oder HCl die charakteristischen Ndd. gibt. Sehr hygroskopisch. Wl. in Alkohol. TH. CURTIUS u. R. JAY (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 41). — Zers. sich beim Erhitzen. A. PURGOTTI u. L. ZANICHELLI (*Gazz. chim. ital.* **34**, I, 57; *C.-B.* **1904** I, 985).

B. *Ammoniumkarbonate.*

Ältere Literatur.

J. Davy. *N. Edinb. Phil. J.* **16**, (1874) 245.
Hünefeld. *J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 25; *Berz. J. B.* **16**, (1837) 134.
H. Rose. *Pogg.* **46**, (1839) 352; *Berz. J. B.* **20**, (1841) 141.
H. Sainte-Claire Deville. *Compt. rend.* **34**, (1852) 880; *Ann. Chim. Phys.* [3] **40**, (1854) 87; *Instit.* **20**, (1852) 182; *J. prakt. Chem.* **57**, (1852) 117; **62**, (1854) 22; *Ann.* **92**, (1854) 243; *J. B.* **1852**, 356; **1854**, 317; *Pharm. C.-B.* **1854**, 497.
E. Divers. *Phil. Mag.* [4] **36**, (1868) 125; *C.-B.* **1869**, 167; *J. prakt. Chem.* **105**, (1868) 478; *N. Repert.* **18**, (1869) 179; *Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 409; *J. B.* **1868**, 186. — *J. Chem. Soc.* **23**, 171; *Pharm. J. Trans.* **1870**, 45, 93, 126, 384, 444, 484, 505 u. 526; *Chem. N.* **22**, 73 u. 85; *C.-B.* **1870**, 744; *Z. Chem.* [2] **6**, 545; *Ber.* **3**, 369; *J. B.* **1870**, 265.

a) *Allgemeines.* — CO_2 bildet mit NH_4OH ein sekundäres (normales, neutrales), ein diprimär-sekundäres und ein primäres (saures Salz). Divers. — H. Rose hatte folgende Salze beschrieben: α) $2NH_3,CO_2$, das *trockene einfach-kohlensaure Ammon* der 5. Aufl. ds. Handb., Ammoniumcarbamat (s. S. 760). — β) $2NH_3,CO_2,{}^1/_2H_2O$, das *wasserhaltende einfach kohlensaure Ammoniak* der 5. Aufl. ds. Handb., nach Divers feuchtes Ammoniumcarbamat. — γ) $8NH_3,5CO_2$ mit 4, 5 und 12 Mol. H_2O, das ${}^4/_5$*-kohlensaure Ammoniak* der 5. Aufl. ds. Handb., nach Divers Ammoniumkarbonat mit Ammoniumcarbamat (s. S. 764) mit 5%, 10% und 30% anhängendem H_2O. — δ) $4NH_3,3CO_2$ mit 2 und 5 Mol. H_2O, das *anderthalb-kohlensaure Ammoniak* der 5. Aufl. ds. Handb. Von diesen Salzen ist das erstere Ammoniumkarbonat mit Ammoniumcarbamat (s. S. 764), das zweite diprimär-sekundäres Ammoniumkarbonat (s. S. 755) mit anhängendem H_2O. — ε) $8NH_3, 7CO_2, 12H_2O$, das ${}^4/_7$*-kohlensaure Ammoniak* der 5. Aufl. ds. Handb. ist primäres Ammoniumkarbonat (s. S. 756) mit 12% anhängendem H_2O und etwas überschüssigem NH_3. — ζ) NH_3,CO_2 mit 1, $1^1/_4$ und $1^1/_2$ Mol. W., das *zweifach-kohlensaure Ammoniak* der 5. Aufl. ds. Handb. Die beiden letzteren Salze enthalten H_2O im Überschusse. Divers. — Über Roses ${}^9/_4$*-kohlensaures Ammoniak* s. S. 759.

b) *Sekundäres.* $(NH_4)_2CO_3,H_2O$. — Nach Divers bereits 1819 von Dalton (*Mem. Soc. Manchester* [2] **30**, 18) erhalten.

α) *Vorkommen.* — C. Clemm u. E. Erlenmeyer (*Z. Chem.* **1860**, 52; *J. B.* **1860**, 110) fanden in 1016 l Luft in Pferdeställen 0.0394 g Ammoniumkarbonat und noch 0.693 g CO_2. — Im Meerwasser: P. Schirlitz (*Z. d. Geol. Ges.* **38**, 316; *J. B.* **1886**, 2318).

β) *Bildung.* — 1. Bildet sich aus dem käuflichen Salze [s. S. 764)]; αα) bei vorsichtigem Erhitzen in einer Retorte, deren Mündung unter Hg taucht, als erstes Sublimat, H. u. J. Davy; Dalton; ββ) bei Dest. mit wss. Alkohol, Hünefeld; γγ) beim Behandeln mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge W., wobei es zuerst in Lsg. geht. Dalton; Scanlan. — 2. Es kristallisiert aus der bei 30° bis 50° bereiteten wss. oder aus der ammoniakalischen Lsg. des Carbamats oder aus wss. mit CO_2 gesättigtem NH_3 beim Stehen in verschlossenen Gefäßen aus. Divers. — 3. Beim Erhitzen von $(NH_4)_2C_2O_4$ mit W. im Einschlußrohre. J. E. Marsh u. R. de J. J. Struthers (*Proc. Chem. Soc.* **18**, 249; *C.-B.* **1903** I, 383). — 4. Neben anderen Prodd. beim Erhitzen von Ammoniumtartrat auf etwa 200°. Lorin (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, 368; *J. B.* **1870**, 784). — 5. Beim Erhitzen von $Hg(CN)_2$ mit W. im Einschlußrohre nach: $Hg(CN)_2 + 4H_2O = Hg + CO + (NH_4)_2CO_3$. J. E. Marsh u. R. de J. F. Struthers. — 6. Durch Dest. von NH_4Cl mit K_2CO_3 und A. in Lösung. Philipps (*Ann. Phil.* **17**, (1821) 110). — 7. Aus C_2H_2 und NO bei hoher Temp. O. Angelucci (*Gazz. chim. ital.* **36**, (1906) II, 517; *C.-B.* **1907** I, 213). — Über das Ferment, welches den Harnstoff bei der Fäulnis von Harn in Ammoniumkarbonat überführt, vgl. A. Ladureau (*Compt. rend.* **99**, 877; *J. B.* **1884**, 1684).

γ) *Darstellung.* — 1. Man digeriert das käufliche Salz [s. S. 764] in verschlossenen Gefäßen zwei Stunden lang bei etwa 12° mit starkem wss. NH_3 und trocknet das zurückbleibende halbkristallinische Mehl bei gewöhnlicher

Temp. und unter Luftabschluß durch Pressen zwischen Papier. DIVERS. — 2. Man löst 1 T. des käuflichen Salzes durch zweitägiges Digerieren bei 20^0 bis 25^0 in 4 T. starkem wss. NH_3, läßt aus dem bis dahin fest verschlossenen Gefäße durch Lüften des Stopfens etwas NH_3 entweichen und kühlt dann ab. Hierbei geht der zuerst entstehende halbdurchsichtige Kristallbrei bald in deutliche glänzende Säulen über. Wendet man zu große Mengen des käuflichen Salzes an, so bilden sich zuweilen größere Kristalle eines anderen Salzes [Ammoniumcarbamat? KRAUT (4. Aufl. ds. Handb., I, 2, 513)], während andererseits bei Anwesenheit von zuviel NH_3 das Salz nur schwierig und langsam kristallisiert. DIVERS. — 3. Man versetzt die Lsg. des käuflichen Salzes in wss. NH_3 mit verd. A., solange sich der entstehende Nd. noch wieder löst und läßt kristallisieren. DIVERS. — 4. Gaswasser wird, ohne daß das flüchtige NH_3 abgetrieben worden ist, über $CaCO_3$ destilliert. Man erhält so, abgesehen von geringen Mengen von $(NH_4)_2S$, sämtliches NH_3 des Gaswassers in Form von $(NH_4)_2CO_3$. P. SEIDLER (*D. R.-P.* 26633 (1883); *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 265; *J. B.* **1884**, 1722).

δ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zuweilen sehr große, gestreckte Tafeln oder flache Prismen, die ammoniakalisch riechen und schmecken. An der Luft verlieren die Kristalle unter B. von NH_4HCO_3 nach: $(NH_4)_2CO_3,H_2O = NH_4HCO_3 + NH_3 + H_2O$ ihren Glanz, und werden feucht und undurchsichtig. DIVERS. — *Bildungswärme:* $NH_3(\text{verd.}) + CO_2(\text{Gas}) = \frac{(NH_4)_2CO_3}{2}$ (verd.) .... 8473 cal. P. A. FAVRE u. C. A. VALSON (*Compt. rend.* **77**, 907; *J. B.* **1873**, 92). — *Zersetzungswärme:* BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 866 u. 951; *J. B.* **1871**, 91 u. 93).

Löst sich bei 15^0 in dem gleichen Gew. W. zu einer öligen, nach NH_3 riechenden Fl. auf und kristallisiert beim Abkühlen zum größten Teile unverändert aus. Auch übersättigte Lsgg. werden erhalten. DIVERS. —Vol.-Vergrößerung von 1 l W. durch Auflösen von 1 Äqu. Salz: 10.3 ccm. P. A. FAVRE u. C. A. VALSON (*Compt. rend.* **77**, 802 u. 907; *J. B.* **1873**, 88 u. 92). — D. der n.-Lsg.: 1.0178. P. A. FAVRE u. C. A. VALSON (*Compt. rend.* **77**, 802; *J. B.* **1873**, 88). — Die Ausflußgeschwindigkeit aus einer 37 mm langen Röhre mit einem Durchmesser von 1.19495 mm ber. sich bei 11.2^0 und dem Drucke einer Wassersäule von 1370.80 mm für eine Lsg. 1 : 100 zu 583.8 sec.; 4 : 100 zu 602.9 sec. (Reines W. = 575.6 sec.). POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 76; *J. B.* **1847/48**, 140). — Aus einer 1, bzw. 2, 4 oder $8^0/_0$ig. Lsg. diffundierten zu dem umgebenden W. innerhalb 8.08 Tagen bei 20.1^0 0.4478 bzw. 0.8845, 1.7496 oder 3.2465 g $(NH_4)_2CO_3$. GRAHAM (*Phil. Trans.* **1850**, 805; *Chem. Soc. Quart. J.* **4**, (1852) 83; *Chem. Gaz.* **1851**, 186; *Ann.* **80**, 197; *J. B.* **1851**, 7). — Die verd. wss. Lsg. enthält ein Gemenge von freiem NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4HCO_3. Dies geht aus der Wärmeabsorption beim Vermischen mit einer wss. Lsg. von K_2CO_3 oder Na_2CO_3, aus der Wärmeentwicklung beim Vermischen mit primären Alkalikarbonaten und aus der Wärmeabsorption beim Vermischen von NH_4HCO_3 mit Alkalikarbonaten hervor. BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 951; *J. B.* **1871**, 93). — Löst sich in verd. wss. NH_3 in der Kälte nur wenig, bei gewöhnlicher Temp. etwas reichlicher. Unl. in konz. wss. NH_3, das, wie auch NH_3-Gas, es aus seiner gesättigten wss. Lsg. unverändert abscheidet. DIVERS.

ε) *Chemisches Verhalten.* — Zerfällt bei etwa 58^0 in H_2O, CO_2 und NH_3. Die Gase verdichten sich bei langsamer Dest. zu Carbamat, bei schneller zu Ammoniumkarbonat mit -Carbamat nach: $2(NH_4)_2CO_3,H_2O = NH_3 + 3H_2O + NH_4HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$. DIVERS. Dissoziation beim Erhitzen: A. MOITESSIER (*Compt. rend.* **93**, 595; *Ber.* **14**, (1881) 2819); R. ENGEL u. A. MOITESSIER (*Compt. rend.* **93**, 899; *J. B.* **1881**, 331; *Ber.* **15**, (1882) 77); ISAMBERT (*Compt. rend.* **93**, (1881) 731; **100**, (1885) 857; *Ber.* **14**, (1881) 2678; *J. B.* **1885**, 409). — Geht in wss. Lsg. in Carbamat über. E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 180; *J. B.* **1877**, 674); J. H. FENTON (*Chem. N.* **53**, 13; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 204). — Die wss. Lsg. beginnt bei

70^0 bis 75^0 Gas zu entwickeln und siedet zwischen 75^0 und 80^0, wobei CO_2 und NH_3 in denselben Verhältnissen entweichen, in denen sie im Salze enthalten sind. DIVERS. — Beim Digerieren mit w. konz. wss. NH_3 wird Carbamat gebildet. DIVERS. — Kann die langsame Verbrennung des Cu vermitteln; dabei entsteht H_2O_2. M. TRAUBE (*Ber.* **18**, 1887; *J. B.* **1885**, 372). — Einw. auf Natrium: H. J. H. FENTON (*J. Chem. Soc.* **41**, 262; *J. B.* **1882**, 381); G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367). — Auf $CaCl_2$: DIVERS. — Auf Al-Salz-Lsgg.: J. S. MUSPRATT (*Chem. Soc. Quart. J.* **2**, 216; *Ann.* **72**, 120; *J. B.* **1849**, 265); H. ROSE (*Pogg.* **91**, 452; *Ber. Berl. Akad.* **1854**, 51; *Ann.* **92**, 234; *J. prakt. Chem.* **62**, 32; *J. B.* **1854**, 297). S. a. H. BLEY (*J. prakt. Chem.* **39**, (1846) 1; *Berz. J. B.* **27**, (1848) 166). — Auf K-Na-Silikate: C. STRUCKMANN (*Ann.* **94**, 337; *Chem. Gaz.* **1855**, 261; *J. prakt. Chem.* **66**, 161; *Pharm. C.-B.* **1855**, 563; *J. B.* **1855**, 364). — Wrkg. des CO_2 auf KCl bei Ggw. von Ammoniumkarbonaten: A. MÜLLER (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, 578; *J. B.* **1885**, 24). — Einw. von H_2O_2, s. S. 759. — Bei der Elektrolyse von $(NH_4)_2CO_3$ mit Pt-Elektroden entstehende Pt-Basen: B. GERDES (*Dissert., Leipzig* **1882**; *J. prakt. Chem.* [2] **26**, 257; *J. B.* **1882**, 160); E. DRECHSEL (*Beitr. zur Physiologie*; *Ludwig-Festschrift, Leipzig* **1886**; *J. B.* **1886**, 279).

ζ) *Physiologisches Verhalten.* — W. KOWALEWSKI u. M. MARKEWICZ (*Biochem. Z.* **4**, 196; *C.-B.* **1907** II, 345).

η) *Verwendung.* — In der Wasseranalyse. A. RÖSSING (*Z. anal. Chem.* **36**, 359; *C.-B.* **1897** II, 218).

	Berechnet von DIVERS	DALTON
NH_3	29.82	25
CO_2	38.60	41
H_2O	31.58	34
$(NH_4)_2CO_3,H_2O$	100.00	100

	DIVERS											
NH_3	27.85	28.59		28.21	26.50	26.23	28.98		27.85	27.82	29.00	
CO_2	38.15	37.43	38.44	39.84	39.15		38.33	39.42				
H_2O												31.58

c) *Diprimär-sekundäres.* $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3,H_2O$. — DIVERS' *halbsaures Salz.* — α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man erhitzt das käufliche Salz [s. S. 764] in einer Retorte, deren Mündung unter Hg taucht, langsam zum Schmelzen und läßt unter Erkalten kristallisieren. H. ROSE. — 2. Man löst das käufliche Salz bei etwa 30^0 in konz. wss. NH_3 und überläßt die Lsg. mit oder ohne Zusatz von A. der freiwilligen Kristallisation. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Nur bei Verwendung von verhältnismäßig viel käuflichem Salz und von nicht zu konz. wss. NH_3 kristallisiert c) aus; sonst bildet sich $(NH_4)_2CO_3$. DIVERS. — 3. Destilliert man äqu. Mengen von NH_4Cl und K_2CO_3 mit $50^0/_0$ig. A., so kristallisiert c) aus den zuerst übergehenden Fraktionen. DIVERS. — 4. Durch Dest. des Ammonium-Magnesiumkarbonats. DIVERS. — Durch Abkühlen einer Lsg. des käuflichen Salzes auf 0^0 wird nicht c), sondern NH_4HCO_3 erhalten. DIVERS. Gegen FREMY u. PELOUZE (*Traité* **3**, 438).

β) *Eigenschaften.* — Lange, dünne, sechsseitige Tafeln oder Prismen. Rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.6635 : 1 : 0.4585. Große Kristalle der Kombination a{100}, b{010}, o{111}. $(111):(1\bar{1}1) = {}^*41^0 20'$; $(111):(\bar{1}11) = {}^*64^0 15'$; $(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 79^0 20'$. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 195). — Riecht und schmeckt nach NH_3. — Die Kristalle, nicht ihre Lsgg., greifen Glas an. — Geht an der Luft leicht in NH_4HCO_3 über. — Entwickelt beim Erhitzen anfänglich ein Gemenge von 3 Vol. CO_2 auf 4 Vol. NH_3 mit wenig H_2O, dann mehr H_2O und CO_2, sodaß in der Retorte eine Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ zurückbleibt. Löst sich bei 15^0 in 5 T. W. und wird durch weniger W. als zur Lsg. notwendig ist, zers. Die wss. Lsg. ent-

wickelt beim Erhitzen heftig Gas. Durch Abkühlung der w. gesättigten Lsg. oder beim Vermischen mit A. wird NH_4HCO_3 erhalten. DIVERS.

	Berechnet von DIVERS	H. ROSE
NH_3	25.00	23.56
CO_2	48.53	45.55
H_2O	26.47	30.89
$(NH_4)_4H_2(CO_3)_3,H_2O$	100.00	100.00

	H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE				Mittel
NH_3	21.1	23.7	24.2	23.6	23.2
CO_2	41.4	46.8	46.6	47.8	45.6
H_2O	37.5	29.5	29.2	28.6	31.2
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

	DIVERS Gefunden								
NH_3	24.60	24.27		24.17		24.14		24.14	24.87
CO_2			49.07		48.19		48.62	48.34	48.52.

Nach H. ROSE und H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE enthält die Verb. 1 Mol. H_2O mehr.

d) *Primäres.* NH_4HCO_3. — α) *Vorkommen.* — Natürlich als *Teschemacherit.* GROTH (*Tabell. Übers. der Miner.*, 4. Aufl., *Leipzig* **1898**, 57). — Findet sich in den Guanolagern der Westküste Patagoniens, TESCHEMACHER (*Phil. Mag.* [3] **28**, (1846) 548); ULEX (*Ann.* **61**, (1847) 44; *Pharm. C.-B.* **1848**, 845; *J. B.* **1847/48**, 392); im Guano der Chinchainseln. PHIPSON (*J. Chem. Soc.* [2] **1**, 74; *C.-B.* **1863**, 895; *J. prakt. Chem.* **91**, 190; *J. B.* **1863**, 835); W. WICKE (*Landw. Versuchsstat.* **8**, 306; *J. B.* **1867**, 927). — Bildet sich zuweilen in den Gasreinigungsmassen und in Gasleitungsröhren und ist im NH_3-Wasser der Gasfabriken enthalten. Vgl. besonders SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* **44**, (1862) 33; *Z. Chem.* **1861**, 731; *C.-B.* **1862**, 92; *J. prakt. Chem.* **85**, (1862) 161; *Dingl.* **163**, (1862) 316; *J. B.* **1861**, 168); F. RÜDORFF (*Ber.* **3**, 228; *Z. Chem.* [2] **6**, 562; *Dingl.* **196**, 172; *C.-B.* **1870**, 229; *J. B.* **1870**, 271 u. 1119); A. VOGEL (*Ber.* **3**, 307; *C.-B.* **1870**, 263; *J. B.* **1870**, 271 u. 1119); P. SEIDLER (*D. R.-P.* 26633 (1883); *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 265; *J. B.* **1884**, 1722); C. F. WOLFRUM (*D. R.-P.* 40215 (1886); *Ber.* **20**, (1887) *Ref.* 666; *J. B.* **1887**, 2668). — Im Harn: C. WURSTER u. A. SCHMIDT (*C.-B. Physiol.* **1**, 421; *C.-B.* **1888**, 185; *J. B.* **1888**, 2429; *Ber.* **22**, (1889) *Ref.* 31).

β) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bildet sich beim Zusammenbringen gleicher Vol. Wasserdampf, CO_2 und NH_3, THOMSON, aber nicht, wenn sich ein Teil des Wasserdampfes verdichtet. DIVERS. — 2. Bei der Darst. des käuflichen Salzes [s. S. 764] tritt zuweilen d) auf. PHILIPPS (*Ann. Phil.* **17**, (1821) 110). — 3. Die anderen Ammoniumkarbonate, das käufliche Salz und das Carbamat verwandeln sich beim Liegen an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefäßen in d), J. DAVY, H. ROSE, DIVERS, H. VOGLER (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 455; *Ber.* **11**, (1878) 2139; *J. B.* **1879**, 210), in welches sie durch Behandeln mit CO_2 vollständig übergehen, und welches A. aus der wss. Lsg. der Karbonate fällt. J. DAVY; H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE; DIVERS. — 4. Beim Behandeln von Hirschhornsalz oder von $(NH_4)_4H_2(CO_2)_3,H_2O$ mit einer zur Lsg. ungenügenden Menge W. bleibt d) als mehliges Pulver zurück, DIVERS; aus der gesättigten Lsg. dieser Salze kristallisiert es beim Erkalten aus. H. ROSE; H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — 5. Bei der Sublimation von $(NH_4)_2CO_3$ machte d) den unteren Teil des Sublimats aus, während der obere Teil aus Ammoniumkarbonat-Carbamat bestand. SCANLAN (*Pharm. J. Trans.* **11**, 436; *J. B.* **1852**, 357). — 6. Man leitet Luft und Wasserdampf über weißglühenden Koks, entfernt aus dem Gasgemische CO und vereinigt die Gase in mit porösen Stoffen gefüllten Röhren. Der Prozeß verläuft nach: $N + 3H + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$. LAMBILLY (*D. R.-P.* 74275 (1893);

Chem. Ztg. **18**, (1894) 807); A. Neuburger (*Z. angew. Chem.* **18**, (1905) 1761, 1810, 1843; *C.-B.* **1906** I, 791). — Die nach (4) unter b,γ) [S. 754] erhaltene konz. wss. Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ wird mit CO_2 behandelt, wobei d) als kristallinisches Salz niederfällt. P. Seidler.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Weißes mehliges Pulver oder rhombische Prismen. a : b : c = 0.6726 : 1 : 0.3998. Vorherrschend Prismen von m{110} mit b{010}, a{100}, am Ende q{011}, untergeordnet r{101}, c{001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *67°51'; (101) : (110) = *64°55'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 43°35'; (101) : ($\bar{1}$01) = 61°27'; (011) : (110) = 78°4'; (011) : (101) = 37°2'. Sehr vollkommen spaltbar nach m. G. Rose (*Pogg.* **46**, (1839) 400). Weitere Messungen: Miller (*Pogg.* **55**, (1842) 628); H. Sainte-Claire Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **40**, (1854) 96); Ditscheiner (*Ber. Wien. Akad.* [II] **44**, (1862) 33, Abhandl. Schrötter); Rammelsberg (*Handb. kryst.-phys. Chem.* **1**, (1881) 545). — Im Guano gelbliche Kristallstücke, die nach zwei unter 112° geneigten Flächen vollkommen spaltbar sind, Ulex; in Gasleitungen etwa 4 bis 6 mm Durchmesser besitzende, sehr glänzende rhombische Prismen. F. Rüdorff. — Riecht im trockenen Zustande nicht nach NH_3 und schmeckt kühlend und salzig. J. Davy. — D. 1.573, H. Schiff (*Ann.* **107**, 64; *C.-B.* **1858**, 726; *J. B.* **1858**, 9); des natürlichen: 1.45. Ulex. — Härte: 1.5. Ulex. — Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen b{010}, 1. Mittellinie a-Achse. 2E = 66°35' rot; 66°41' violett. Des Cloizeaux (*Ann. Min.* [5] **11**, (1857) 331; **14**, (1858) 344). Nach Lang (*Ber. Wien. Akad.* [II] **45**, (1862) 112) 2E = 66°10' im Na-Licht; Brechungsindices: α = 1.4227; β = 1.5358; γ = 1.5545; daraus 2V = 41°38'. S. a. P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 192). — An trockner Luft beständig; an feuchter verlieren die Kristalle ihren Glanz. J. Davy. Verdampft im festen und trockenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temp. ohne Änderung der Zus. des Rückstandes und spaltet sich vermutlich dabei in 1 Mol. CO_2, 1 Mol. NH_3 und 1 Mol. Wasser. H. C. Dibbits (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 417; *J. B.* **1874**, 99). Ist nicht luftbeständig, sondern verdunstet langsam schon bei gewöhnlicher Temp. unter Zers. Von 1.2 g, die unter einer Glasglocke in einer flachen Schale über konz. H_2SO_4 und $Ca(OH)_2$ standen, verdunsteten 0.9 g schon während der ersten 7 Tage, und zwar jeden Tag weniger, sodaß der Rest des Salzes erst nach 4 Wochen vollständig verschwunden war. H. Vogler. — Obgleich bei gewöhnlicher Temp. in trockener Luft nur wenig flüchtig, verflüchtigt es sich, infolge stattfindender Dissoziation, sehr leicht in feuchter Luft oder nach Befeuchten mit Wasser. Melsens (*Bull. Acad. Belg.* [3] **2**, 7; *Ber.* **14**, (1881) 2413). Zeigt in trockener Luftleere und in trockener Luft, trockenem NH_3 und trockenem CO_2 eine äußerst geringe, aber doch merkliche Spannung, verflüchtigt sich dagegen sehr erheblich bei Ggw. von fl. Wasser. Während die Dissoziationstension bei trockenen Prodd. selbst nach mehreren Tagen etwa 1 mm betrug, zeigte sich bei Ggw. einiger Tropfen W. bei 18° sogleich eine Tension von 8.4 mm, nach 10 Stunden von 61 mm und blieb sodann konstant um 59.5, nachdem sich die Temp. etwas verringert hatte. Wurde dem feuchten Salz danach nur ein wenig mehr W. hinzugefügt, so wurde sogleich eine Tension von 67.8 mm erreicht; nach 24 Stunden betrug sie 122.3 mm, ohne konstant zu werden, sodaß nach 3 Tagen eine Spannung von 135.0 mm eintrat. Berthelot u. André (*Compt. rend.* **103**, 665; *Ber.* **19**, *Ref.* 809; *J. B.* **1886**, 100). Die Wanderung des NH_3 durch einen überschüssiges CO_2 enthaltenden Raum in W. hängt wesentlich nicht von der NH_3-Spannung, sondern hauptsächlich von der CO_2-Spannung in und über der Fl. ab, wird also durch die Diffusion des CO_2 geregelt. Berthelot u. André (*Compt. rend.* **103**, 716; *Ber.* **19**, *Ref.* 810; *J. B.* **1886**, 159).

Löst sich bei 15° in etwa 8 T. H_2O, Berthollet (*J. Phys.* **66**, (1807) 168), Divers, bei 12.8° in ungefähr 6 T. H_2O. J. Davy. In 100 T. W. lösen sich nach H. C. Dibbits (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 417; *J. B.* **1874**, 98) bei t° x T. NH_4HCO_3:

t°:	0	1	2	3	4	5	6	7	8
x:	11.9	12.25	12.6	12.95	13.35	13.7	14.1	14.55	15.0
t°:	9	10	11	12	13	14	15	16	17
x:	15.4	15.85	16.3	16.8	17.3	17.8	18.3	18.8	19.35
t°:	18	19	20	21	22	23	24	25	26
x:	19.9	20.45	21.0	21.6	22.15	22.7	23.3	23.9	24.5
t°:	27	28	29	30					
x:	25.1	25.75	26.35	27.0					

Lösungswärme für 1 T. in 50 bis 100 T. H_2O: —6.28 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, (1871) 866; **77**, (1873) 78; *J. B.* **1871**, 91; **1873**, 78. — Zersetzungswärme: BERTHELOT (*Compt. rend.* **73**, 866; *J. B.* **1871**, 91). — Die Ausflußgeschwindigkeit aus einer 37 mm langen Röhre mit einem Durchmesser von 0.19495 mm ber. sich bei 11.2° und dem Drucke einer W.-Säule von 1370.8 mm für eine Lsg. 1 : 100 zu 580.6 sec. (Reines W. = 575.6 sec.) POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 76; *J. B.* **1847/48**, 140). — Spannung gesättigter Lsgg. bei der Sättigungstemp. t° nach H. C. DIBBITS:

t°:	15	30	40	50
mm:	120	212	356	563.

Aus einer gesättigten Lsg. kristallisiert d) beim Erkalten unverändert heraus. Eine unter Druck bereitete Lsg. setzt beim Erkalten undurchsichtige Kristalle ab. DIVERS. — Unl. in Alkohol. DAVY. — Isomer mit Hydroxylaminchlorhydrat. A. SABANEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **31**, 375; *C.-B.* **1899** II, 32).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Hebt man das geruchlose Salz nur einige Stunden lang in einer halb gefüllten verschlossenen Flasche auf, so füllt sich letztere mit starkem Geruch nach NH_3, der von der allmählich erfolgten Zers. des Salzes herrührt. H. VOGLER. Vgl. a. unter γ). — Die wss. Lsg. verliert an der Luft schnell CO_2 und entwickelt schon bei gelindem Erhitzen Gasblasen; versetzt man sie mit festem Salz, so zers. sich dieses unter Entw. von CO_2. Bei der Dest. entwickelt die wss. Lsg. CO_2 und liefert dann ein Destillat von $(NH_4)_2CO_3$; schließlich bleibt nur W. zurück. BERTHOLLET. Unter A. der Luft ausgesetzt, löst es sich unter Entw. von CO_2 und B. von $(NH_4)_2CO_3$. J. DAVY. Vgl. SCHRADER (*Gehl.* **2**, (1803) 582); BERTHOLLET (*Gehl.* [2] **3**, (1807) 355). — Zerfällt bei 60° langsam in CO_2, NH_3 und H_2O; die Bestandteile verdichten sich beim Erkalten wieder zu NH_4HCO_3; auch besteht bei teilweiser Verflüchtigung der trockene Rückstand aus unverändertem NH_4HCO_3. Erhitzt man über 60°, so wird der Retorteninhalt feucht, wobei CO_2 entweicht und der Rückstand eine andere Zus. annimmt. Leitet man die Dest. so, daß sich etwas Wasserdampf verdichtet, bevor die Vereinigung der Gase erfolgt, so entsteht käufliches Salz. DIVERS. NH_3-Gas wirkt auf die trockenen Kristalle nicht ein. Bringt man das gepulverte Salz in starkes wss. NH_3, so wird es unter Zischen und Wärmeentwicklung nach: $2NH_4HCO_3 + 2NH_3 = (NH_4)_2CO_3,H_2O + (NH_4)CO_2(NH_2)$ zers. Digeriert man es in verschlossenen Gefäßen bei 20° bis 25° mit dem stärksten wss. NH_3, so bildet sich viel Carbamat nach: $NH_4HCO_3 + NH_3 = (NH_4)CO_2(NH_2) + H_2O$. DIVERS. — Einw. auf $HgCl_2$: K. THÜMMEL (*Arch. Pharm.* [3] **25**, 245; *J. B.* **1887**, 579).

ε) *Verwendung* in der Sodaindustrie, s. ds. Hdb. II, **1**, 433. — Vorlesungsvers. betr. die B. von $NaHCO_3$ aus NaCl und NH_4HCO_3: A. VOGEL (*N. Repert.* **23**, 3; *J. B.* **1874**, 175). — Prüfung von Gaswasser auf NH_4HCO_3: S. DYSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, 229; *Dingl.* **251**, 457; *J. B.* **1884**, 1811).

	Ber. von H. ROSE	PHILIPPS	J. DAVY		H. ROSE		
NH_3	21.60	21.16	21.56	21.39	21.24	21.12	21.60
CO_2	55.72	55.50	56.01	56.09	55.42	55.95	55.88
H_2O	22.68	23.34	22.43	23.52	22.34	22.93	22.52
NH_4HCO_3	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

		H. Deville					
NH_3	21.5	21.2	21.4	21.7	21.2		
CO_2	55.7	55.5	55.1	55.9	55.0		55.9
H_2O	22.8	23.2	23.5	22.4	23.8	$H_2O + NH_3$	44.1
NH_4HCO_3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		100.0

		H. Vogler	
NH_3	55.67	55.82	55.84
CO_2	21.56	21.44	21.52
H_2O	22.77	22.73	22.63
NH_4HCO_3	100.00	99.99	99.99

			Schrötter Natürl.	
$(NH_4)_2O$	32.911	31.940	32.600	
CO_2	55.696	55.290	55.811	55.640
H_2O	11.393			
NH_4HCO_3	100.000			

	Ulex Natürl.		F. Rüdorff Natürl.	
NH_3	20.44	21.35	21.58	21.50
CO_2	54.35			
H_2O	21.54			
Unl. org. u. anorg. Stoffe	4.67			
NH_4HCO_3	100.00			

H. Rose beschreibt noch ein primäres Salz mit 1¼ Mol. und eins mit 1½ Mol. H_2O. Nach H. Sainte-Claire Deville und nach Divers wird jedoch nach Roses Verf. nur NH_4HCO_3 erhalten.

e) $8NH_3,9CO_2,10H_2O$. — Wird die Lsg. des käuflichen Salzes in der Luftleere über konz. H_2SO_4 so langsam verdunstet, daß sie nicht ins Kochen kommt, so setzt sie bisweilen kleine ausgezeichnete Kristalle ab, welche man herausnehmen muß, bevor sie zu NH_4HCO_3 verwittern, was auch beim Aufbewahren selbst in verschlossenen Gefäßen unter Verlust von CO_2 erfolgt. H. Rose.

		H. Rose	
NH_3	19.19	19.12	19.68
CO_2	55.65	55.83	57.09
H_2O	25.16	25.05	23.23
$8NH_3,9CO_2,10H_2O$	100.00	100.00	100.00

Divers vermochte dieses Salz selbst nicht zu erhalten, hält aber seine Existenz für möglich.

f) *Ammoniumperkarbonat.* α) *Allgemeines.* — Konnte wegen der geringen Löslichkeit des Karbonats elektrolytisch nicht abgeschieden werden. E. J. Constam u. A. v. Hansen (*Z. Elektrochem.* 3, 137; *C.-B.* **1896** II, 881). S. a. E. J. Constam, A. v. Hansen u. Aluminium-Ind. A.-G. (*D. R.-P.* 91612 (1896); *C.-B.* **1897** I, 1141).

β) $(NH_4)_2CO_4,2H_2O$. — Konstitution: $NH_4.O.O.(NH_4)C:O,2H_2O$. — Man gibt zu der sorgfältig gekühlten Lsg. von 5 g frisch dargestelltem $(NH_4)_2CO_3$ in 20%ig. H_2O_2 5 ccm bei 0° gesättigtes wss. NH_3, fällt mit A. und wäscht den Nd. mit A. und Ae. aus. — Weißer Nd. Zerfällt schon bei Zimmertemp. L. in W. unter Entw. eines starken Geruches nach NH_3. Die Lsg. ist bei gewöhnlicher Temp. beständig, zers. sich aber beim Erwärmen unter Entw. von O. Fügt man zur wss. Lsg. $BaCl_2$ oder $CaCl_2$, so entstehen die entsprechenden Karbonate, und das Filtrat zeigt die Rkk. auf H_2O_2. P. Kasanezky (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 202; *C.-B.* **1902** I, 1263).

C. *Ammoniumcarbamat.* $(NH_4)CO_2(NH_2)$.

(Trocknes einfach-kohlensaures Ammonium.)

a) *Bildung.* — 1. Entsteht durch Vereinigung von CO_2 und NH_3 immer, wenn diese Gase trocken und bei nicht zu hoher Temp. zusammentreffen, welches auch ihr Verhältnis sein mag. J. DAVY (*N. Edinb. Phil. J.* **16**, (1827) 245); H. ROSE (*Pogg.* **46**, (1839) 352; *Berz. J. B.* **20**, (1841) 141). Die feuchten Gase vereinigen sich nur dann zu der Verb., wenn wenigstens 2 Vol. NH_3 auf 1 Vol. CO_2 treffen. E. DIVERS (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 171, 359 u. 364; *C.-B.* **1870**, 744; *Chem. N.* **22**, 86; *Z. Chem.* [2] **6**, 545; *J. B.* **1870**, 269). Carbaminsäure bildet sich immer beim Zusammentreffen von CO_2 und NH_3 auch in wss. Lsg. E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 182; *J. B.* **1877**, 245 u. 674). — 2. Beim Einleiten von CO_2 und NH_3 in wasserfreien Alkohol. A. BASAROFF (*Z. Chem.* [2] **4**, 204; *Ann.* **146**, 142; *J. prakt. Chem.* **104**, 313; *J. B.* **1868**, 687; *C.-B.* **1869**, 288). — 3. Aus dem käuflichen Salze [s. S. 764] bei der langsamen Dest. für sich, beim Erhitzen mit trockenem K_2CO_3 oder mit $CaCl_2$. DIVERS. — 4. Bei der Dest. von NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ mit trockenem K_2CO_3, Na_2CO_3 oder $CaCO_3$. H. ROSE; DIVERS. — 5. Bei der Dest. von $(NH_4)_2CO_3$ [s. S. 754]. DIVERS. — 6. Beim Erhitzen von Diäthylacetessigsäureäthyläther mit wasserfreiem alkoh. NH_3 im Rohre auf 180° und auch bei der Einw. von NH_3-Gas. TH. PETERS (*Ber.* **20**, 3318; *J. B.* **1887**, 1724).

b) *Darstellung.* — 1. Man leitet in abgekühlten abs. A. trockenes CO_2 und NH_3, erhitzt die ausgeschiedenen Kristalle mit dem A. in geschlossenen Röhren auf 100° bis 110°, preßt die M. zwischen Filtrierpapier ab und trocknet sie über KOH. A. BASAROFF (*J. prakt. Chem.* [2] **1**, (1870) 283). Das so dargestellte Salz ist vollständig trocken und bei verhältnismäßig niedriger Temp. vollkommen vergasbar. A. NAUMANN (*Ann.* **160**, 2; *J. B.* **1871**, 115). So entsteht wohl ein vollkommen reines Prod., aber dieses ist, ganz abgesehen von der Kostspieligkeit seiner Darst., zu Umsetzungen nicht zu gebrauchen, da es in größeren Kristallen erhalten wird, welche bei dem Vers., sie zu pulvern, sich durch Anziehen von Luftfeuchtigkeit zu Klumpen zusammenballen. Letztere zerfallen zwar bei längerem Stehen über H_2SO_4 oder KOH wieder und werden trocken, besitzen aber dann nicht mehr genau die richtige Zus. A. MENTE (*Ann.* **248**, 234; *J. B.* **1888**, 510; *Ber.* **22**, *Ref.* 4; *C.-B.* **1889** I, 157). — 2. Man leitet in $^1/_2$ l über K_2CO_3 getrockneten und mit Eis gut gekühlten A. durch zwei weite Röhren CO_2 und NH_3 ein. Je stärker der Strom dieser Gase ist, um so feinpulveriger und besser wird das Salz. Sobald der A. ganz mit einem dicken Brei von Kristallpulver angefüllt ist, hört man mit dem Einleiten von NH_3 auf, setzt aber die Entw. von CO_2 noch so lange fort, bis der starke NH_3-Geruch des A. fast ganz verschwunden ist. Das Kristallmehl wird abgesaugt, zusammengepreßt, ein lebhafter Luftstrom hindurchgesaugt, hiernach dreimal mit absol. Ae. gewaschen und wieder ein scharfer Luftstrom längere Zeit zur Verjagung des Ae. hindurchgesogen. Bringt man jetzt das Kristallpulver in einen Exsikkator über konz. H_2SO_4, so zerfällt es nach Verlauf weniger Stunden zu einem mehlfeinen, glanzlosen, sandig streubaren Pulver. A. MENTE. — 3. Durch Einleiten der trockenen Gase in abgekühltes starkes wss. NH_3 verunreinigt mit Karbonat, welches man, als das leichtere, durch Dekantieren trennen kann. DIVERS. — 4. Man digeriert irgendein Ammoniumkarbonat (am besten das käufliche) in verschlossenen Gefäßen mit k. gesättigtem wss. NH_3 36 bis 40 Stunden lang bei 20° bis 25°. Beim Erkalten scheidet sich das Carbamat entweder sogleich ab oder doch, wenn man erneut NH_3 durchleitet, Ammonium-

karbonat zusetzt, wieder längere Zeit digeriert und schließlich abkühlt. DIVERS. — 5. Man erhitzt das käufliche Salz mit 1.5 bis 3 T. wasserfreiem gepulverten $CaCl_2$ in einer Retorte, deren Hals unter Hg taucht, auf 65° und reinigt das Sublimat durch nochmalige Dest. mit $CaCl_2$. DIVERS. — 6. Durch Dest. des käuflichen Salzes mit abs. Alkohol. DIVERS.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Tafelförmige, zuweilen sehr große Kristalle, BASAROFF; kristallinische Krusten, auf denen sich zuweilen Prismen befinden, oder Flocken, DIVERS. Mehlfeines sandiges Pulver nach (2). A. MENTE. — Riecht stark nach NH_3, zerfließt an der Luft, verflüchtigt sich fast vollständig und hinterläßt nur einen geringen Rückstand von NH_4HCO_3 (in einem Falle 1.82 %). DIVERS. Das feine Pulver zerfließt nicht an der Luft, sondern ballt sich nur zusammen; in trockener Luft verflüchtigt es sich vollständig. A. MENTE.

Bildungswärme: Bei 7° bis 11° unter 765 mm (Mittel): $CO_2 + 2NH_3 = N_2H_6CO_2$ ... + 39300 cal. F. W. RAABE (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **1**, 158; *J. B.* **1882**, 124; *Ber.* **16**, (1883) 215). Verbindungswärme von 44 g CO_2 und 34 g NH_3 zu $(NH_4)CO_2(NH_2)$ bei etwa 17° und 710 mm: 37700 cal. E. LECHER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **78**, 711; *J. B.* **1879**, 121). — DD.: Ber. für ein Gemenge von 2 Vol. NH_3 und 1 Vol. CO_2: 0.8993, für $(NH_4)CO_2(NH_2)$: 1.349. KRAUT. Gef. 0.90, BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* **67**, 240; **68**, (1838) 416); 0.8992, H. ROSE; bei 37° bis 100° im Mittel 0.892. A. NAUMANN (*Ann.* **160**, 1; *Ber.* **4**, 779 u. 815; *J. B.* **1871**, 116). — Die Molekeln $(NH_3)_2CO_2$ besitzen einen merklichen Dampfdruck. E. BRINER (*Compt. rend.* **142**, 1416; *C.-B.* **1906** II, 392).

Dissoziationsspannung nach A. NAUMANN (*Ann.* **160**, 1; *Ber.* **4**, 779 u. 815; *J. B.* **1871**, 116):

t°:	−15	−10	−5	±0	+2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
mm:	2.6	4.8	7.5	12.4	15.7	19	22	25.7	29.8	34	39	46.5	53.7	62.4	72

24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	55	60
84.8	97.5	110	124	143	166	191	219	248	278	316	354	402	470	600	770

Maximalspannungen in der Luftleere nach ISAMBERT (*Compt. rend.* **93**, 731; *Ber.* **14**, 2678; *J. B.* **1881**, 1136):

t°	37.8	46.9	49.6	53.0	55.6	59.5	60.4	65.1	67.6
mm	252	435	500	601	684	871	918	1206	1372

Bei Ggw. von NH_3:

Temp. in °	Druck des freien NH_3 mm	Beob. Gesamtdruck mm	Ber. Maximalspannung des $(NH_4)CO_2(NH_2)$ mm
21.3	368.0	376	
31.9	382.0	412	
39.1	391.0	448	
43.0	395.9	490	346
46.4	400.2	550	420
50.0	404.7	625	510
51.5	406.4	631	556
53.0	408.4	697	601
55.3	411.3	778	670
57.6	414.2	879	764
61.0	418.4	1051	942
64.1	422.0	1181	1132

Bei Ggw. von überschüssigem CO_2:

Temp. in °	Druck des freien CO_2 mm	Gemessener Gasdruck mm	Ber. Maximalspannung des $(NH_4)CO_2(NH_2)$ mm
44.7	381.3	547	380
48.5	385.9	610	470
50.5	388.3	656	520
52.0	390.0	691	561
54.5	393.0	778	646
56.6	395.7	840	723
59.9	399.5	985	892
61.5	401.5	1056	967

Dissoziationsspannungen p nach Isambert (*Compt. rend.* **96**, 1212; *J. B.* **1883**, 189):

Temp. in °	Beob. p mm	Ber. p in mm bei einem Überschusse von			
		12.9 ccm CO_2	6.1 ccm CO_2	6.6 ccm NH_3	11.4 ccm NH_3
34	169.8	170.4	164.5	166.8	181.3
37.2	211.0	210.8	204.6	205.9	215.5
39.1	234.1	234.4	228.5	229.4	236.9
41.8	269.4	271.7	267.7	265.6	274.5
42.5	388.3	289.2	284.2	286.2	291.9
43.9	313.8	314.5	311.8	313.5	318.4
46.9	375.7	375.3	372.0	375.6	378.3
50.1	453.8	452.9	452.2	454.1	455.0
52.6	526.2	523.5	522.3	523.8	526.2

Beobachtete mittlere Dissoziationsspannungen nach G. Erckmann (*Ber.* **18**, 1156; *J. B.* **1885**, 221):

t°	47.25	54.75	56.5
mm	361	562.8	632.2

Interpolierte Dissoziationsspannungen (aus den Werten von A. Naumann und von G. Erckmann) nach G. Erckmann:

t°	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58
mm	248	278	311	348	388	433	485	545	614	696

Löst sich unter starker Abkühlung in 1.5 T. H_2O. Divers; E. Drechsel. Löst sich in A. (D. 0.829), J. Davy; in absol. A. beim Erwärmen und kristallisiert daraus beim Erkalten. A. Basaroff. Löst sich bei 15° in etwa 2 T. starken wss. NH_3 und kristallisiert daraus beim Erkalten unverändert. Divers.

d) *Chemisches Verhalten.* — Verwandelt sich (als feines Pulver) an der Luft allmählich in Karbonat. A. Mente. Vgl. a. Dissoziationsspannungen unter c). Verdampft bei 60°, J. Davy, 59°, Divers, und zerfällt dabei vollständig in CO_2 und NH_3. Bineau; H. Rose; Divers; A. Naumann. Ist im Dampfzustande nicht beständig. E. Briner (*J. Chim. Phys.* **4**, (1906) 476; *C.-B.* **1907** I, 212). Ist nicht unzers. flüchtig, sondern zerfällt bei der Vergasung vollständig in CO_2 und NH_3. Den Zers.-Prodd. kommt eine für jede Temp. konstante, wenn auch in ihrem jedenfalls langsamen Eintritt unter Umständen überaus verzögerte Dissoziationsspannung als Gleichgewichtsspannung zu, bei welcher unter den verschiedensten sonstigen Verhältnissen stets in gleichen Zeiten ebenso viel Mol. des Salzes zersetzt werden, wie sich aus den Zers.-Prodd. zurückbilden. Die Dissoziationsspannungskurve ist eine stetige und zeigt einen bei steigenden Wärmegraden zunehmenden Spannungszuwachs für gleiche Er-

höhungen der Temp. wie die Dampfspannungen von fl. und festen Körpern. A. NAUMANN (*Ann.* **160**, 1; *Ber.* **4**, 779; *J. B.* **1871**, 115). Die Gase verdichten sich erst bei niederer Temp. wieder, BINEAU; bei 50° bis 55°. DIVERS. Die Dissoziation und Rückbildung geht überaus langsam vor sich. Die Zeitdauer beider Erscheinungen wird durch Vergrößerung der Oberfläche des überschüssigen Salzes bedeutend verkürzt. Die Geschwindigkeiten der Dissoziation und der Rückbildung sind unter sonst gleichen Verhältnissen um so kleiner, je mehr sich die jeweilige Spannung der Gleichgewichtsspannung steigend oder fallend nähert. Die Dissoziationsgeschwindigkeiten scheinen unter sonst gleichen Verhältnissen bei höheren Tempp. größer zu sein als bei niederen. A. NAUMANN (*Ber.* **4**, 815; *J. B.* **1871**, 116). Die Dissoziationsspannung ist bei Ggw. eines der Zers.-Prodd. stets kleiner als im leeren Raume. Indifferente Gase, z. B. Luft, bewirken keine merkliche Veränderung der Dissoziationsspannung. A. HORSTMANN (*Ber.* **9**, 1625; *J. B.* **1876**, 104). Dissoziiert weder, noch verflüchtigt sich in Ggw. seiner Komponenten bei 1 Atm. Vergrößert man das Vol. einer bestimmten Menge eines der Komponenten, z. B. des CO_2, behufs Druckverminderung, so gehorchen Vol. und Spannung dem Mariotte'schen Gesetze, solange die Spannung größer ist als die Dissoziationsspannung des Carbamats. Sobald dieselbe niedriger wird, tritt Dissoziation ein, und die Spannung der Mischung ist stets gleich der Dissoziationsspannung der Verb. A. ENGEL u. A. MOITESSIER (*Compt. rend.* **93**, 595; *J. B.* **1881**, 1134). Der Gesamtdruck ist größer als die Maximalspannung in der Luftleere und als der Druck des freien Gases. ISAMBERT (*Compt. rend.* **93**, 731; *Ber.* **14**, 2678; *J. B.* **1881**, 1135). S. a. R. ENGEL u. A. MOITESSIER (*Compt. rend.* **93**, 899; *J. B.* **1881**, 331); ISAMBERT (*Compt. rend.* **96**, (1883) 340 u. 1212; *Ber.* **16**, (1883) 568; **17**, (1884) *Ref.* 16; *J. B.* **1883**, 188); G. ERCKMANN (*Ber.* **18**, 1554; *J. B.* **1885**, 221); A. NAUMANN (*Ber.* **18**, 1157; *J. B.* **1885**, 222). Füllt man ziemlich dickwandige Röhren von 1 bis 3 mm im Lichten und etwa 10 cm Länge zur Hälfte mit dem Salz an, schm. sie nach Entfernung der Luft zu und erhitzt sie dann, so tritt bei etwa 140° Schmelzung ein, und der dampfförmige Teil nimmt fortwährend auf Kosten des fl. Teiles zu. Da sämtliche Röhren explodierten, gelang es nicht, Gleichheit von Fl. und Dampf zu erzielen. J. H. VAN'T HOFF (*Ber.* **18**, 2089; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **4**, 305; *J. B.* **1885**, 78). — Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 120° bis 140° in Harnstoff über nach: $(NH_4)CO_2(NH_2) = CO(NH_2)_2 + H_2O$. A. BASAROFF. Die wss. Lsg. verwandelt sich nach einiger Zeit in NH_4HCO_3. DIVERS; E. DRECHSEL. S. a. W. RAMSAY u. S. YOUNG (*Phil. Mag.* [5] **21**, 33; *J. B.* **1886**, 199); H. J. H. FENTON (*Chem. N.* **53**, 13; *Ber.* **19**, *Ref.* 204; *J. B.* **1886**. 547). Die wss. Lsgg. werden schnell zers., bis ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Carbamat-CO_2 und Gesamt-CO_2 einerseits und zwischen Carbamat-NH_3 und Gesamt-NH_3 andererseits hergestellt ist. J. J. R. MACLEOD u. H. D. HASKINS (*J. Biol. Chem.* **1**, 319; *C.-B.* **1906** I, 1820). — In der Lsg. in NH_3 bildet sich bei gewöhnlicher Temp. bald $(NH_4)_2CO_3$. DIVERS.

Das im käuflichen Salze enthaltene Carbamat wird durch kathodisch mit Überspannung entladenen H nicht reduziert. R. EHRENFELD (*Ber.* **38**, (1905) 4138; *C.-B.* **1906** I, 456). — Wenn man das Salz bei gewöhnlicher Temp. in schneller Aufeinanderfolge der Wrkg. von H und O (beide im Entstehungszustande) aussetzt, wird $CO(NH_2)_2$ gebildet. Wird die wss. Lsg. mit Pt- und Graphitelektroden elektrolysiert, während ein selbsttätiger, schnell arbeitender Kommutator in den Stromkreis eingeschaltet wird, so bildet sich $CO(NH_2)_2$ nach: $(NH_4)CO_2(NH_2) + O = CO.O(NH_2)_2 + H_2O$ und nach: $NH_2.CO.ONH_2 + H_2 = CO(NH_2)_2 = H_2O$. E. DRECHSEL (*J. prakt. Chem.* [2] **22**, 476; *J. B.* **1880**, 1110). Über die bei der Elektrolyse mit Pt-Elektroden entstehenden Pt-Basen vgl. B. GERDES (*Dissert., Leipzig* **1882**; *J. prakt. Chem.* [2] **26**, 257; *J. B.* **1882**, 160). S. a. E. DRECHSEL (*Beitr. zur Physiol., Ludwig-Festschrift, Leipzig* **1886**; *J. B.* **1886**, 279). — Trocknes Cl zers. das trockene Salz erst in einigen Tagen in NH_4Cl, N und CO_2. H. ROSE. — Verhalten gegen Na: H. J. H. FENTON (*J. Chem. Soc.* **41**, 262; *J. B.* **1882**, 381). — Wss. Säuren entwickeln CO_2, Alkalien NH_3. — HCl-Gas bildet erst in der Wärme CO_2 und NH_4Cl. — Beim Erwärmen mit H_2S entsteht $(NH_4)_2S$. — SO_2 erzeugt ein pomeranzengelb gefärbtes Sublimat von $(NH_4)S_2O_4(NH_2)$, dampfförmiges SO_3 unter Entw. von CO_2 Ammoniumsulfat.

SO_3HCl, SO_2Cl_2 und $S_2O_5Cl_2$ wirken unter B. von Ammoniumimidosulfonat ein. A. Mente. — Reagiert mit $POCl_3$ bei 0° unter B. von Imidodiphosphorsäure [s. S. 226], bei 100° unter B. von Diimidodiphosphorsäure [s. S. 228]. A. Mente. — Zers. sich in Mischung mit wasserfreiem $CaCl_2$ nicht, sondern kann durch gelindes Erhitzen wieder ausgetrieben werden. Eine Lsg. des Salzes ruft in $CaCl_2$-Lsg. eine Gallerte hervor, die, frisch bereitet, in W. l. ist, sich aber bald in $CaCO_3$ verwandelt. Setzt man überschüssige wss. Lsg. des Salzes zu einer Lsg. von $CaCl_2$ in wss. NH_3, so erhält man erst nach einigen Stunden einen Niederschlag. Divers. — Wird von Hypochloriten und Hypobromiten schnell angegriffen. H. J. H. Fenton (*Chem. N.* **37**, 211; *J. Chem. Soc.* **33**, 300; *Ber.* **11**, 2146; *J. B.* **1878**, 352). Durch NaOCl wird nur die Hälfte, durch NaOBr der gesamte N entwickelt; dasselbe geschieht bei sukzessiver Anwendung von Chlorit und Bromit. Fügt man zu der mit NaOCl behandelten Lsg. SO_2, so zeigt sie Rk. auf NH_3; setzt man zu ihr in geringem Überschusse NH_3 und $CaCl_2$, und kocht man sie nach der Filtration, so scheidet sich $CaCO_3$ aus. Eine Lsg. des Salzes in konz. NaOH, die einige Tage über H_2SO_4 gestanden hat, verhält sich ganz ähnlich. H. J. H. Fenton (*J. Chem. Soc.* **35**, 12; *J. B.* **1879**, 312). — Beim Erhitzen mit $Zn(C_2H_5)_2$ wird keine Spur von Propionsäure oder Propionamid gebildet. H. Kolbe (*Ann.* **113**, 293; *J. B.* **1860**, 220). — Zerfällt mit Säurechloriden, falls die Steigerung der Temp. bei der Rk. nicht bis zur Dissoziationstemp. reicht, in der Weise, daß die NH_4-Gruppe sich des Cl bemächtigt, die NH_2-Gruppe an Stelle eines Cl-At. eintritt und CO_2 entweicht, z. B. nach: $CH_3.COCl + (NH_4)CO_2(NH_2) = NH_4Cl + CH_3.CONH_2 + CO_2$. In vielen Fällen wirkt das Salz allerdings nicht anders wie NH_3-Gas, indem entweder die Dissoziationstemp. erreicht oder das bereits gebildete Amid durch weitere Mengen des Säurechlorids derart zersetzt wird, daß Imid-Verbb. entstehen. A. Mente.

					Divers				
NH_3	43.59	41.42	41.26	41.20	43.49	42.79	42.53	42.55	42.89
CO_2	56.41	53.69			54.85			55.24	55.51
$(NH_4)CO_2(NH_2)$	100.00	95.11						97.79	98.40

Gefunden					Divers					
NH_3	41.27	41.11	43.15	43.31	42.58	42.93	37.27	36.19	40.20	38.45
CO_2							54.87	54.52	54.75	
$(NH_4)CO_2(NH_2)$							92.14	90.71	94.95	

	Berechnet	Basaroff Gefunden
N	35.89	36.31
H	7.70	7.20
C	15.38	15.29
CO_2	56.39	

H. Rose fand 41.69 bzw. 44.79% NH_3, 55.45 bzw. 55.75 CO_2.

D. *Ammoniumkarbonat mit Ammoniumcarbamat.*

a) $NH_4HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$. — *Käufliches kohlensaures Ammoniak, anderthalbkohlensaures Ammoniak, Sal alcali volatile, Sal volatile salis ammoniaci*; durch trockene Dest. von Knochen, Hirschhorn usw. erhalten und mit tierisch brenzligem Öle verunreinigt: *flüchtiges Hirschhornsalz, Sal volatile cornu cervi.*

α) *Bildung.* — 1. Beim Abkühlen eines Gemisches von 2 Vol. CO_2 und 3 Vol. NH_3 bei Ggw. von wenigstens der ber. Menge Wasserdampf. Bei mehr als 2 Vol. CO_2 auf 3 Vol. NH_3, wenn genügend Wasserdampf und etwas fl. W. zugegen sind. Divers (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 171, 359 u. 364; *C.-B.* **1870**, 744; *Chem. N.* **22**, 86; *Z. Chem.* [2] **6**, 545; *J. B.* **1870**, 269). — 2. Bei der schnellen Dest. irgendeines der Ammoniumkarbonate oder des Carbamats mit Wasser. Divers.

β) *Darstellung im Großen.* — 1. Durch Dest. von NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ mit $CaCO_3$ (Kreide) in gußeisernen Retorten mit Vorlagen aus Pb und Umsublimieren des Rk.-Prod. unter Zusatz von etwas W. in eisernen Pfannen, welche ebenfalls Vorlagen aus Pb haben. Da weder die Ammoniumkarbonate noch das Carbamat in Dampfform bestehen können, sondern in ihre Bestandteile zerfallen, so hängt die Natur der bei der Dest. von NH_4Cl mit $CaCO_3$, K_2CO_3 oder Na_2CO_3 erhaltenen Prodd. ab von dem Verhalten eines Gemenges von Wasserdampf, CO_2 und NH_3, oder, da sich das meiste W. vor der Vereinigung der Gase verdichtet, von dem Verhalten äqu. Mengen von feuchtem CO_2 und feuchtem NH_3 und von dem Verhalten des Rk.-Prod. gegen fl. W. Man nahm früher an, daß bei diesem Prozesse W., NH_3 und ein Salz der Zus. $(2NH_4)(HCO_3),(NH_4.CO_2NH_2)$ entständen. Dies ist unrichtig; es bildet sich zunächst wasserhaltiges Carbamat und erst beim Umsublimieren dieses Prod. mit W. das käufliche Salz. Bei der Dest. des NH_4Cl mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 an Stelle von Kreide ist das Prod. dasselbe; nur entweicht zunächst etwas NH_3, weil K_2CO_3 zuerst unter Entbindung von CO_2 und W. in $KHCO_3$ übergeht. Bei der Dest. selbst entweicht kein NH_3, was übrigens auch schon Figuier (*J. Pharm.* **17**, (1831) 238) beobachtete. Divers. — 2. Aus Gaswasser dargestelltes kristallinisches NH_4HCO_3 [s. S. 757] wird sublimiert. P. Seidler (*D. R.-P.* 26633 (1883); *Ber.* **17**, (1884) *Ref.* 625; *J. B.* **1884**, 1722). — 3. Die Ammoniumkarbonat enthaltenden Wässer, so namentlich die wss. Dest.-Prodd. der fossilen Bitumen, bzw. Brennmaterialien, der Knochen oder dergl., werden durch Behandeln mit $Zn(CO_3)_2$ entschwefelt, hierauf durch Ausschütteln mit fettem Öl vom größten Teile der empyreumatischen Stoffe befreit und schließlich destilliert, wobei die Ammoniumkarbonatdämpfe zur Entfernung des Empyreumarestes durch passend erhitzte Kohle geleitet werden. Die gereinigten Dämpfe werden zweckmäßig unter Dephlegmation zur Kondensation gebracht; die Dephlegmation kann man durch Anwendung von Trockenmitteln, z. B. von trockenen Karbonaten (K_2CO_3 oder Na_3CO_3), unterstützen bzw. ersetzen. C. Raspe (*D. R.-P.* 70977 (1892); 83556 (1895); *Ber.* **26**, (1893) *Ref.* 981; **28**, (1895) *Ref.* 1032). Apparat zur Darst. mittels Karbonaten: P. Wächter (*D. R.-P.* 34393 (1885); *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 224).

γ) *Verunreinigungen.* — 1. Nicht flüchtige: Pb, von den Vorlagen herrührend, CaO und $CaCl_2$. — 2. Flüchtige: $(NH_4)_2S_2O_3$, Pfaff (*Schw.* **55**, (1815) 237), und $(NH_4)_2SO_4$, wenn dieses zur Darst. verwandt wurde; J; NH_4Cl. Sticht (*Polyt. C.-B.* **1869**, 1112; *Techn. J. B.* **15**, 240).

δ) *Physikalische Eigenschaften.* — Weiße, kristallinische, durchscheinende Masse. Divers. — Läßt sich in steinharte Stücke formen, wenn man es in hydraulischen Pressen bei 50° bis 100° starken Drucken aussetzt. W. Hempel (*Ber.* **21**, 897; *J. B.* **1888**, 504). — Verwandelt sich bei 59° bis 60° in Dampf. — Bei langsamer Dest. erhält man fast ausschließlich unverändertes Salz; nur am Anfang bilden sich geringe Mengen von Karbonat und gegen Ende der Dest. etwas NH_4HCO_3, ohne daß der Inhalt der Retorte fl. wird. Divers. — Löst sich bei 15° in 4 T. W.; bei 65° in 1.5 T. Divers. L. zu 25 T. in 100 T. W.; die Temp. sinkt dabei von 15.3° auf 3.2°. Fr. Rüdorff (*Ber.* **2**, 68; *J. B.* **1869**, 57). — Spez. Gew. der Lsgg. nach G. Lunge (*Chem. Ind.* **6**, 2; *Ber.* **16**, 778; *Dingl.* **247**, 504; *J. B.* **1883**, 53):

Teile Salz in 100 T. der Lsg.	D.	Teile Salz in 100 T. der Lsg.	D.	Teile Salz in 100 T. der Lsg.	D.
6.58	1.0219	19.83	1.0672	35.85	1.1174
9.96	1.0337	25.71	1.0863	40.23	1.1297
14.75	1.0497	29.74	1.0995	44.90	1.1414

Grade Twadle	D.[12]	%-Gehalt	Veränderungen des spez. Gew. für + 1°	Grade Twadle	D.[12]	%-Gehalt	Veränderungen des spez. Gew. für + 1°
1	1.005	1.66	0.0002	16	1.080	23.78	0.0006
2	1.010	3.18	0.0002	17	1.085	25.31	0.0006
3	1.015	4.66	0.0003	18	1.090	26.82	0.0007
4	1.020	6.04	0.0003	19	1.095	28.33	0.0007
5	1.025	7.46	0.0003	20	1.100	29.93	0.0007
6	1.030	8.93	0.0004	21	1.105	31.77	0.0007
7	1.035	10.35	0.0004	22	1.110	33.45	0.0007
8	1.040	11.86	0.0004	23	1.115	35.08	0.0007
9	1.045	13.36	0.0005	24	1.120	36.88	0.0007
10	1.050	14.83	0.0005	25	1.125	38.71	0.0007
11	1.055	16.16	0.0005	26	1.130	40.34	0.0007
12	1.060	17.70	0.0005	27	1.135	42.20	0.0007
13	1.065	19.18	0.0005	28	1.140	44.29	0.0007
14	1.070	20.70	0.0005		1.144	44.90	0.0007
15	1.075	22.25	0.0006				

Das Salz bestand aus 31.3% NH_3, 56.6% CO_2 und 12.1% H_2O, kam also der Zus. NH_4HCO_3, $(NH_4)CO_2(NH_2)$ sehr nahe. G. LUNGE. — S. a. G. TH. GERLACH (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 289).

ε) *Chemisches Verhalten.* — Verwittert an der Luft unter Verlust von 50%, DALTON (*Mem. Soc. Manchester* [2] **30**, (1819) 18); 43% bis 44%, DIVERS, (ber. für die Formel von DIVERS mit 2.5% überschüssigem H_2O: 47.29%, KRAUT), und hinterläßt einen weißen pulverigen Rückstand von NH_4HCO_3. DALTON; DIVERS; H. VOGLER (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 451; *Ber.* **11**, (1878) 2139; *J. B.* **1879**, 210). — Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 130° z. T. in $CO(NH_2)_2$ über. A. BASAROFF. — Eisen wird durch Rotglühen mit dem Salze vollständig zementiert. FREMY (*Compt. rend.* **52**, 761; *Dingl.* **160**, 300; *J. B.* **1861**, 293). — Beim Erwärmen in H_2S verwandelt es sich nur z. T. in $(NH_4)_2S$. — Bildet im Dampfe von SO_3 unter Entw. von CO_2 Ammoniumsulfat. — SO_2 verändert in der Kälte und bei gewöhnlicher Temp. nicht; beim Erwärmen entsteht zunächst ein gelbes Sublimat von NH_3,SO_2, dann ein weißes von $(NH_4)_2SO_3$. H. ROSE. — Schwillt im HCl-Gas auf und wird rissig; entwickelt mit fl. HCl kein Gas und löst sich auch nicht; der Rückstand entwickelt mit verd. wss. HCl kein Gas. GORE (*Phil. Mag.* [4] **29**, 541; *J. B.* **1865**, 149). — Einw. auf V_2O_5: A. DITTE (*Compt. rend.* **102**, 1019 u. 1105; *J. B.* **1886**, 463). — Verhalten gegen NH_3, s. Carbamat, S. 760, und $(NH_4)_2CO_3$, S. 753, 754. — Beim Erhitzen mit K_2CO_3 auf 60° entweicht NH_3, von 65° ab auch Carbamat, und bei 80° ist auch diese Entw. beendigt. Dabei entsteht vorübergehend eine Verb. von $KHCO_3$ mit Carbamat, die in ihrer Zus., $KHCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$, dem käuflichen Salze entspricht. DIVERS. — Verhalten von Karbonaten und Hydroxyden zu gesättigter Ammoniumkarbonat-Lsg.: C. ARNOLD (*Ber.* **38**, 1173; *C.-B.* **1905** I, 1129). — Beim Erhitzen mit trockenem $CaCl_2$ auf 52° bis 65° entweicht das Carbamat vollständig. Mischt man aber mit $CaCl_2,2H_2O$, so verschwindet der Geruch nach NH_3 vollständig, die M. schwillt beträchtlich an und entwickelt, besonders beim Erhitzen, CO_2. Bei äqu. Mengen beider Salze hinterbleibt ein poröses Gemenge von NH_4Cl und $CaCO_3$. — Trockenes NaCl verändert nicht, angefeuchtetes scheint etwas NH_4Cl und Na_2CO_3 zu bilden. DIVERS.

Die wss. Lsg. scheidet beim Erkalten Kristalle von NH_4HCO_3 aus. Löst man in der Mutterlauge neue Mengen des käuflichen Salzes, so verschwinden beim Abkühlen nach und nach die Kristalle des NH_4HCO_3 und

dafür treten die von $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3$ auf; endlich verschwinden auch diese, und Kristalle von $(NH_4)_2CO_3$ erscheinen. Die bei 15° gesättigte Lsg. beginnt bei 75° reichliche Mengen von CO_2 zu entwickeln und bei 85° auch NH_3, wodurch NH_4HCO_3 entsteht. Bei 100° ist das Salz vollständig verflüchtigt. In verd. Lsgg. entwickelt sich das Gas später. Behandelt man mit einer zur Lsg. nicht genügenden Menge von W., so bleibt NH_4HCO_3 zurück. Beim Erhitzen der Fl. beginnt bei 47° eine Gasentwicklung, die zwischen 54° und 56° reichlich wird, beim Abkühlen auf 51° nachläßt und bei erneutem Erwärmen auf 55° bis 60° wieder beginnt. Divers. — Bei der Elektrolyse der Lsg. entsteht $H.CO_2H$. An Kathoden von Fe, Pt, Cu, Pb, Ni erfolgt keine Reduktion, dagegen an blankem und amalgamiertem Zn. Die Reduktions-Wrkg. ist abhängig von der Stromdichte und der Konz. der Lösung. R. Ehrenfeld (*Ber.* **38**, (1905) 4138; *C.-B.* **1906** I, 456). — Starker A. entzieht das Carbamat und läßt NH_4HCO_3 ungel. zurück. Beim Erhitzen mit 90%ig. A. entwickelt sich zuerst CO_2, dann bildet sich ein Sublimat, Hünefeld (*J. prakt. Chem.* **7**, (1836) 25; *Berz. J. B.* **16**, (1837) 134), H. Rose, von Carbamat. Divers. — Aus der wss. Lsg. fällt Alkohol NH_4HCO_3. Fischer (*Schw.* **53**, (1828) 123). Dieser Nd. ist das früher sogenannte *Offa Helmontii.* Die Lsg. des Salzes in W. ist der *Spiritus salis ammoniaci aquosus.* — Bindungsvermögen verschiedener Salze: A. Morgen (*Landw. Vers.-Stat.* **27**, 183; *J. B.* **1881**, 1291). — Nitrifikation: R. Warington (*J. Chem. Soc.* **45**, (1884) 637; **47**, (1885) 758; *J. B.* **1884**, 1528; **1885**, 1864).

ζ) *Verwendung.* — Zum Waschen von Wolle: A. L. Trenn (*Dingl.* **183**, 479; *J. B.* **1867**, 954).

	Ber. von H. Vogler	Divers			H. Vogler		
NH_3	32.54	32.61	32.02	31.68	32.32	32.30	
CO_2	56.00	54.68	55.24	54.62	55.41	55.45	
H_2O	11.46						12.15 (Mittel)
$(NH_4)HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$	100.00						

	Berechnet	Basaroff Gefunden					
N	25.04	25.88	24.20				
C	15.11						
H	7.57			7.57			
CO_2	55.42				55.73	55.35	55.19

Die gef. Zahlen stimmen noch besser mit den ber. überein, wenn man annimmt, daß das Salz noch 2.5% (= ¼ Mol. H_2O) anhängendes W. enthalte. Kraut. — Analyse von Lunge s. a. oben, S. 766.

b) $2NH_4HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$. — Das früher im Handel vorkommende Hirschhornsalz hatte nach den zahlreich vorliegenden Analysen diese Zus. — 1 T. löst sich bei 13° in 4 T. W., bei 16.7° in 3.3, bei 32.2° in 2.7, bei 40.6° in 2.4 und bei 49° in 2 T. J. Davy. — Bei gelindem Erhitzen in einer Retorte wird es allmählich fl. (Das jetzt im Handel vorkommende Salz bleibt starr.) — Nach Divers ein Gemenge des jetzt im Handel vorkommenden Salzes mit NH_4HCO_3; auch H. Rose's ⁵/₄- und ⁷/₄-saure Salze sind nach Divers solche Gemenge. S. a. Ure (*Ann. Phil.* **10**, (1817) 203; **15**, (1853) 137); Phillips (*Quart. J. Sc.* **7**, (1819) 294); Thomson (*A System of Chem.* **2**, (1820) 413).

	Ber. von Divers	Ure		Bergmann	Dalton	Thomson
NH_3	28.81	28.86	30.5	43	24.5	26.17
CO_2	55.93	55.89	54.5	45	59	55.70
H_2O	15.26					
$2NH_4HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$	100.00					

	Phillips	J. Davy			H. Rose			Kirwan
NH_3	29.3	27.39	28.66	30.70				24
CO_2	54.2	54.58			50.55	53.40	56.23	52
H_2O								24
								100

c) *Salze verschiedener Zusammensetzung.* — Zwei Proben von Ammoniumkarbonat, welche E. J. Maumené (*Compt. rend.* **90**, 926; *Ber.* **13**, 1134; *J. B.* **1880**, 267) analysierte, enthielten 45.14 % bzw. 45.96 % CO_2, 21.49 % bezw. 22.3 % NH_3 und 33.37 % bzw. 31.73 % H_2O. Das erstere zeigte starken Geruch und gab eine Lsg. von D. 1.14, das andere besaß schwachen Geruch und lieferte eine Lsg. von D. 1.06. Maumené nimmt hier verschiedene Molekularkonstitution an. [? Gtbr.] — Ein käufliches Präparat von Ammonium carbonicum albissimum (modo anglico) entsprach nahezu der Zus. NH_4HCO_3; es zersprang beim Zerschlagen in ganz unregelmäßige Stücke von körnig-kristallinischem Bruch und verflüchtigte sich um vieles langsamer und ungleichmäßiger als die gewöhnlichen Präparate. K. Kraut (*Arch. Pharm.* [3] **24**, 21; *J. B.* **1886**, 2059); Hanekop (*Arch. Pharm.* [3] **24**, 21; *J. B.* **1886**, 2059). — Im Handel kommt Ammoniumkarbonat von ziemlich voneinander abweichender Zus. vor. So entsprach ein analysiertes Muster genau der Zus. NH_4HCO_3 (gef. 99.79- bzw. 99.31 %ig), ein zweites der Zus. $NH_4HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$ (gef. 97.25- bzw. 98.81 %ig). L. L. de Koninck (*Monit. scient.* [4] **8**, 420; *Ber.* **27**, *Ref.* 498; *C.-B.* **1894** II, 75). Ein Ammoniumkarbonat, das seiner Zus. nach zwischen dem gewöhnlichen und dem sekundären stand (gef. 26.62 % NH_3, 53.46 % CO_2, 0.21 % organische Substanz, 0.20 % SiO_2, 0.62 % Fe_2O_3 und 18.89 % H_2O), hatte sich in einem Dampfrohre einer Zuckerfabrik, in welcher das NH_3-Wasser der Verdampfungsapparate zur Speisung der Kessel benutzt wurde, abgesetzt. Harte, kristallinische, stark nach NH_3 riechende Masse. E. O. v. Lippmann (*Deutsch. Zuckerind.* **13**, 522; *C.-B.* **1888**, 708; *J. B.* **1888**, 504).

			K. Kraut		
NH_3	17	21.52	23.55	23.64	23.53
CO_2	44	55.69	53.95	53.73	53.82
H_2O	18	22.79			
NH_4HCO_3	79	100.00			

Die Analyse wurde von Hanekop ausgeführt. — In feuchtem frisch aus der Fabrik kommenden oder in dem unter der Bezeichnung Ammonium carbonicum purissimum verkauften Salz sank der NH_3-Gehalt auf 21.05 % bis 21.38 %. Kraut.

Als Ammonium carbonicum purissimum verkauftes Salz:

			Kraut	
$3NH_3$	51	32.48	31.47	31.25
$2CO_2$	88	56.05	52.35	52.48
H_2O	18	11.47		
$3NH_3,2CO_2,H_2O$	157	100.00		

IV. Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Essigsäure.

A. *Hydrazinacetat.*

Durch Zers. von N_2H_4,H_2SO_4 mit $Ba(CH_3.CO_2)_2$ als weiße kristallinische, in W. sll. M. erhalten. Th. Curtius u. R. Jay (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 41). — Durch Eindunsten einer alkoh. Lsg. von N_2H_4,H_2O und $CH_3.CO_2H$ in der Luftleere erhaltenes ist zunächst ölig und erstarrt bei mehrtägigem Stehen im luftleeren Exsikkator zu einem Brei farbloser langer Nadeln, die wegen ihrer außerordentlich großen Löslichkeit nicht umkristallisiert werden

können. Th. Curtius u. H. Franzen (*Ber.* **35**, 3240; *C.-B.* **1902** II, 1045). — Geschwindigkeit der Zers. der wss. Lsg. durch Platin: A. Purgotti u. L. Zanichelli (*Gazz. chim. ital.* **34** I, 57; *C.-B.* **1904** I, 985).

B. *Ammoniumacetate.*

a) *Normales*: $CH_3.CO_2NH_4$. — *Einfach essigsaures Ammoniak.* In wss. Lsg. *Spiritus Mindereri.* — α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Um das trockene Salz zu erhalten, sättigt man Eisessig oder das bis zum Schm. erhitzte saure Salz mit trockenem NH_3-Gase. Liebig (*Chim. org.*) — 2. Man neutralisiert Eisessig mit NH_3. Die beiden Fl. mischen sich unter starker Wärmeentwicklung. Geiseler (*Br. Arch.* [2] **11**, (1824) 240). — 3. Man löst in einer abgekühlten Retorte Eisessig in NH_3, das hinreichend verd. ist, um der Ausscheidung von Kristallen während der Sättigung vorzubeugen, verdampft dann auf dem Wasserbade in einem Strome von trockenem NH_3, bis die Fl. beim Abkühlen fest wird, und trocknet über CaO in einer mit NH_3-Gas gefüllten Glocke. Diese Operation, welche man durch öfteres Zerteilen der M. befördert, nimmt mehrere Monate in Anspruch. Berthelot (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 440; *J. B.* **1874**, 557). — 4. Man leitet NH_3 in die durch Eis gekühlte äth. Lsg. von $CH_3.CO_2H$. R. Reik (*Monatsh.* **23**, (1902) 1040; *C.-B.* **1903** I, 386). Wenn die Lsg. von 0.05 g der wasserfreien Säure in 5 ccm reinem, trockenem CCl_4 bei 15° mit einem langsamen Strome von getrocknetem NH_3 behandelt wird, so scheiden sich erst nach mehreren Minuten Kristalle aus der Lsg. aus. Beim Vermischen von $^n/_{15}$. Benzol-Lsg. der Säure mit einem Überschusse (doppelte ber. Menge) von $^n/_{42}$.Lsg. von NH_3 in Benzol wird die Fl. sofort getrübt, während bei etwas stärkerer konz. Lsg. ($^n/_7$.) momentan eine Ausscheidung des Salzes eintritt. A. Michael u. H. Hibbert (*Ber.* **43**, (1907) 4387; *C.-B.* **1908** I, 231). — 5. Das durch Ae. aus der alkoh. Lsg. des sauren Salzes ausgeschiedene Gemisch besteht fast ausschließlich aus dem normalen. R. Reik. — 6. Man löst $(NH_4)_2CO_3$ in starker $CH_3.CO_2H$ und verdunstet die Lsg. in der Luftleere über konz. H_2SO_4. Thomson (*Ann. Phil.* **14**, (1819) 145; *Schw.* **29**, (1820) 94). — 7. Man neutralisiert Eisessig, der im Wasserbade erwärmt wird, mit festem $(NH_4)_2CO_3$, läßt erkalten und stehen. J. A. Roorda-Smit (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, 539; *J. B.* **1875**, 507; *Ber.* **9**, (1876) 70). — 8. Aus $Ca(CH_3.CO_2)_2$ durch Umsetzung mit $(NH_4)_2SO_4$ bei 30° bis 80°. Man löst rohes, graues $Ca(CH_3.CO_2)_2$ in wenig W. und versetzt mit einer konz. Lsg. von Na_2SO_4 im Überschusse, wobei $CH_3.CO_2Na$ entsteht (während sich ein Teil der brenzligen Prodd. mit dem $CaSO_4$ ausscheidet). Die Lsg. wird eingedampft und das umkristallisierte $CH_3.CO_2Na$ mit H_2SO_4 von 140° Tw. destilliert. Die teerigen Prodd. werden hierbei zerstört, und reine $CH_3.CO_2H$ geht über, die mit $Ca(OH)_2$ neutralisiert wird. Man dampft die Lsg. ein, kristallisiert $Ca(CH_3.CO_2)_2$ um und zersetzt es bei 30° bis 80° mit $(NH_4)_2SO_4$. W. Smith (*Engl. P.* 18693 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 42; *C.-B.* **1893** I, 807). — 9. Neben anderen Prodd. beim Erhitzen von normalem oder saurem Ammoniumtartrat auf etwa 200°. Lorin (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, 368; *J. B.* **1870**, 784). — 10. Umwandlung des Acetamids in $CH_3.CO_2NH_4$: W. Ostwald (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, 1; *J. B.* **1883**, 16). — 11. Wiedergewinnung aus den beim Waschen von Bleiweiß erhaltenen verd. Lsgg.: W. Smith (*Engl. P.* 790 (1892); *J. Soc. Chem. Ind.* **12**, 156; *C.-B.* **1893** I, 996).

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Ist schwierig kristallinisch zu erhalten, weil es beim Abdampfen seiner wss. Lsg. durch Verlust von NH_3 in das saure Salz übergeht. Gmelin. — Nach (6) dünne Säulen, Thomson; nach (3) große Nadeln, Berthelot; nach (7) große Kristalle. J. A. Roorda Smith. — Bildungswärme: NH_3 (1 Äqu. in 2 l) + $CH_3.CO_2H$ (1 Äqu. in 2 l) ... 12.0 Kal. Berthelot (*Compt. rend.* **78**, 1177; *C.-B.* **1874**, 364; *J. B.* **1874**, 117). — Aus Acetonitril C_2H_3N (fl.) + $2H_2O$ (fl.) = $NH_3,C_2H_4O_2$ (fest) ... + 12.5 Kal.; C_2H_3N (fl.) + $2H_2O$ (fl.) = $NH_3,C_2H_4O_2$ (fl.) ... + 12.7 Kal. Berthelot u. Petit (*Compt. rend.* **108**, 1217; *Ber.* **22**, *Ref.* 467;

C.-B. **1889** II, 135). — Schmp. 89°. KRAUT (*Arch. Pharm.* [2] **116**, 38; *J. B.* **1863**, 320). Das ist der F. für Gemische von saurem und normalen Acetat. Das reine Salz schm. bei 112.5° bis 114°. R. REIK. — Das reine Salz [vgl. a. unter c)] gibt über H_2SO_4 keine erheblichen Mengen von NH_3 ab. (Gef. in einem Prod.. das 5 Monate lang im Exsikkator über H_2SO_4 aufbewahrt worden war: 21.56% NH_3; Ausgangsprod.: 21.83% NH_3). R. REIK.

Äußerst ll. in W. unter schwacher Erwärmung (0.25° für 77 g). BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **22**, 441; *J. B.* **1874**, 557). Setzt man zu der Lsg. von 77 g in 3 Mol. H_2O noch mehr W., so entwickelt der Zusatz des vierten Mol. 119 cal., der des fünften 103, der des sechsten 95, der des siebenten und achten je 60, der des neunten und zehnten je 52, der des elften und zwölften je 44, der des dreizehnten bis sechzehnten je 30, der des siebenzehnten bis zwanzigsten je 27. F. P. DUNNINGTON u. T. HOGGARD (*Am. Chem. J.* **22**, (1899) 210). — Bildet leicht übersättigte Lsgg. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **60**, 1027; **61**, 73; *J. Pharm.* [4] **2**, 351; *Arch. phys. nat.* [2] **23**, 117; *J. B.* **1865**, 75). — Die durch Sättigen von wss. $CH_3.CO_2H$ mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ erhaltene wss. Lsg. des Salzes ist wasserhell, riecht eigentümlich und schmeckt kühlend stechend. GMELIN.

Spez. Gew. und Prozentgehalt der wss. Lsg. nach HAGER (*Adjumenta varia chemica et pharmaceutica, Leipzig* **1876**) und G. TH. GERLACH (*Z. anal. Chem.* **27**, (1888) 287):

Teile wasserfreies Salz in 100 T. Lsg.	Teile wasserfreies Salz + 100 T. H_2O	Anzahl der Mol. (H = 1/100) wasserfreies Salz + 100 T. H_2O	Relatives Vol. (100 T. Lösungswasser = 100 Vol.)	D.
5	5.263	6.846	104.01	1.012
10	11.111	14.454	108.71	1.022
15	17.647	22.957	114.00	1.032
20	25.000	32.522	119.96	1.042
25	33.333	43.363	126.74	1.052
30	42.857	55.752	134.51	1.062
35	53.846	70.049	143.85	1.0695
40	66.666	86.727	154.75	1.0770
45	81.818	106.437	167.65	1.0845
50	100.000	130.090	183.15	1.0920

Teile Salz in 100 T. Lsg.	D.16	Teile Salz in 100 T. Lsg.	D.16	Teile Salz in 100 T. Lsg.	D.16	Teile Salz in 100 T. Lsg.	D.16	Teile Salz in 100 T. Lsg.	D.16
3	1.008	13	1.028	23	1.048	33	1.0666	43	1.0815
4	1.010	14	1.030	24	1.050	34	1.0681	44	1.0830
5	1.012	15	1.032	25	1.052	35	1.0695	45	1.0845
6	1.014	16	1.034	26	1.054	36	1.0710	46	1.0860
7	1.016	17	1.036	27	1.056	37	1.0725	47	1.0875
8	1.018	18	1.038	28	1.058	38	1.0740	48	1.0890
9	1.020	19	1.040	29	1.060	39	1.0755	49	1.0905
10	1.022	20	1.042	30	1.062	40	1.0770	50	1.0920
11	1.024	21	1.044	31	1.0636	41	1.0785	51	1.0935
12	1.026	22	1.046	32	1.0651	42	1.0800	52	1.0950

Die Ausflußgeschwindigkeit ber. sich bei einer Röhre von 105 mm Länge und 0.17 mm Durchmesser, bei 12.8° und dem Drucke einer Wassersäule von 1998.6 mm für eine Lsg. 2:

100 zu 122′25″. (Reines W. = 123′38″.) POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 76; *J. B.* **1847/48**, 142).

Äquivalente Leitfähigkeit nach A. A. NOYES, A. C. MELCHER, H. C. COOPER, G. W. EASTMAN u. Y. KATO (*J. Chim. Phys.* **6**, 505; *C.-B.* **1908** II, 1323):

C	18°	100°	156°
0.0	(99.8)	(338)	(523)
10.0	91.7	299.8	456
25.0	88.2	286.5	426

Ionisationsgrade in % nach denselben:

C	18°	100°	156°
0.01	91.9	88.7	87.1

L. in Alkohol. GMELIN.

γ) *Chemisches Verhalten.* — Rötet Lackmus nur schwach, THOMSON; reagiert absolut neutral. BERTHELOT. Eine bei 17° gesättigte Lsg. reagiert sauer, ihr Dampf alkalisch. LEEDS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **7**, 197; *Chem. N.* **29**, 256; *J. B.* **1874**, 100). In der wss. Lsg. sind bei 100° höchstens 7.0% des Salzes in NH_3 und $CH_3.CO_2H$ dissoziiert. H. C. DIBBITS (*Ber.* **5**, 820; *J. B.* **1872**, 28). — Die verd. wss. Lsg. nimmt beim Aufbewahren durch Zers. von $CH_3.CO_2H$ und B. von Flocken und von $(NH_4)_2CO_3$ alkal. Rk. an. GMELIN. Läßt man die wss. Lsg. in einer flachen Schale unter einer Glocke, in welcher man die Luft bisweilen erneuert, am Sonnenlichte verdunsten, so wird sie, ohne sauer zu reagieren, sirupdick und gibt jetzt mit konz. $CaCl_2$-Lsg. unter Wärmeentwicklung durch Ausscheidung von $Ca(CH_3.CO_2)_2$ ein so dickes Gemenge, daß es beim Umkehren des Gefäßes nicht ausfließt. BRENDECKE (*Repert.* **55**, (1831) 321). — Verliert [vgl. a. unter b)] über H_2SO_4 9% an Gew. und verwandelt sich dabei anscheinend in das saure Salz. KRAUT. Es ist wahrscheinlich, daß KRAUT kein normales, sondern käufliches Salz [s. S. 774] in Händen hatte. R. REIK. — Scheint sich beim Schmelzen z. T. zu zersetzen, da sich schwache Gasentwicklung zeigt und die geschm. M. schon bei etwa 106° wieder erstarrt. R. REIK. Bei der trockenen Dest. entweicht anfangs viel NH_3, bei 160° geht ein saures, nicht kristallisierendes Destillat und über 160° viel Acetamid über. KÜNDIG (*Ann.* **105**, 277; *C.-B.* **1858**, 320; *J. prakt. Chem.* **74**, 128; *J. B.* **1858**, 313). Das saure Destillat geht zwischen 140° und 150° über. Es ist $CH_3.CO_2NH_4,CH_3.CO_2H$ und erstarrt in Berührung mit einem Kristalle des normalen oder sauren Salzes zu einer bei 50° schm. Kristallmasse. KRAUT. Beim Erhitzen entweicht zuerst viel NH_3, und dann geht als Hauptprodukt das saure Salz über. J. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, 512; *J. B.* **1883**, 1069). Läßt sich nicht völlig ohne Zers. sublimieren und destillieren. Das Sublimat bzw. Destillat ist immer ärmer an NH_3 als das Ausgangsprodukt. (Gef. bei einem Ausgangsprod. mit 21.54% NH_3 nach der Sublimation unter 12 bis 13 mm und bei 70°: 18.09% bzw. 17.85% NH_3; bei einem Ausgangsprod. mit 21.83% NH_3, 9 mm und 66°: 21.22% NH_3). Verdampft unter teilweiser Dissoziation, wobei Entmischung der Dissoziationsprodd. stattfindet. Die Dämpfe zeigen für jeden Druck eine bestimmte Temp., die jedoch nur wenig höher liegt (etwa 3°) als der entsprechende Kp. des sauren Salzes. Bei der Dest. geht der unter Wasserabspaltung erfolgenden B. von Acetamid bei niedrigen Tempp. die teilweise Abspaltung von NH_3 voraus. Hierbei entsteht regelmäßig ein Gemisch des sauren Salzes mit kleineren Mengen des normalen, ähnlich dem käuflichen Prod. [s. S. 774]. Man erhält oft einen bei 120° bis 140° übergehenden Anteil, der, in der Luftleere vom W. befreit, zu Kristallen erstarrt. Diese enthielten 14.93% NH_3; ber. für $CH_3.CO_2NH_4,CH_3.CO_2H$: 12.4% NH_3. R. REIK. — Die wss. Lsg. verwandelt sich beim Erhitzen in die des sauren Salzes [s. b[1]) 2.]. GMELIN.

Cl zersetzt einen Teil des NH_3 unter B. von NH_4Cl. L. A. BUCHNER (*Repert.* **64**, (1833) 13). — Geschwindigkeit der Zers. durch Br-Wasser: S. RAICH (*Z. physik. Chem.* **2**, 124; *J. B.* **1888**, 71). — Beim Kochen der Lsg. mit Chloriden und Nitraten von K, Na und Ba entweichende oder bei gewöhnlicher Temp. zurückbleibende NH_3-Mengen: H. C. DIBBITS (*Pogg. Ergänz.* **7**, 462; *J. B.* **1875**, 15). — Verhält sich PbJ_2 gegenüber wie ein Lösungsmittel. D. TOMMASI (*Compt. rend.* **74**, 125; *Bull. soc. chim.* [2] **17**, 337; *Ann. Chim. Phys.* [4] **25**, 168; *J. B.* **1872**, 492). — Einw. auf die Löslichkeit von $CaSO_4$: S. COHN (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 43; *J. B.* **1887**, 178). — Die Löslichkeit von $PbSO_4$ in wss. $CH_3.CO_2NH_4$ steigt etwas stärker als proportional mit dem Gehalte an letzterem. Das Pb-Salz ist in diesen Lsgg. in undissoziierter Form enthalten. A. A. NOYES u. W. H. WHITCOMB (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, 747; *C.-B.* **1905** II, 449). Die feste Phase besteht aus $PbSO_4$ und bleibt bei Konzz. des $CH_3.CO_2NH_4$ bis etwas über 3n. unverändert; bei höheren Konzz. entsteht $Pb(NH_4)_2(SO_4)_2$. Die Löslichkeit des $PbSO_4$ wächst beträchtlich mit höherer Konz. des $CH_3.CO_2NH_4$, während die feste Phase aus $PbSO_4$ und $Pb(NH_4)_2(SO_4)_2$ besteht. Das Pb in der Lsg. liegt wahrscheinlich als Acetat vor, da die Menge des gel. Sulfats allmählich geringer wird als das Äqu. des anwesenden Pb, wenn die Konz. des $CH_3.CO_2NH_4$ über 3n. steigt. J. J. FOX (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 199; *C.-B.* **1907** II, 1964. — Einw. auf frisch gefälltes, noch feuchtes HgO: HIRZEL (*Z. Pharm.* **1851**, 2; *J. B.* **1851**, 437). — Auf Vd_2O_5: A. DITTE (*Compt. rend.* **102**, 1019 u. 1105; *J. B.* **1886**, 463). — Durch Dest. von 20 g $CH_3.CO_2NH_4$ mit 26 g $(CH_3CO)_2O$ wurden 96% der ber. Menge Acetamid gewonnen. J. SCHULZE. — Einw. auf Alkohole: K. KRAUT (*Ann.* **157**, 323; *Arch. Pharm.* [2] **148**, 20; *J. B.* **1871**, 384). — Einw. auf die Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther: Sv. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **1**, 110; *J. B.* **1887**, 22). — Einw. auf Chloralacetylcyanid und Chloralhydrat: A. PINNER u. FR. FUCHS (*Ber.* **10**, (1877) 1066 u. 1068). — Wrkg. bei der Best. der Nitrite nach P. GRIES: C. WURSTER (*Ber.* **22**, 1909; *C.-B.* **1889** II, 814).

δ) *Verwendung.* — Zu Imprägnier-Fll.: K. H. WOLMAN (*D. R.-P.* 163817 (1904); *C.-B.* **1905** II, 1614). — Als Futtermittel: A. MORGEN, C. BEGER u. F. WESTHAUSER (*Landw. Versuchsstat.* **68**, 333; *C.-B.* **1908** II, 819). — Die wss. Lsg. wird in der Medizin angewandt. Betr. der Bereitung des Spiritus Mindereri s. besonders MOHR (*Ann.* **31**, (1839) 277); G. F. MERSON (*Pharm. J.* [4] **20**, 70; *C.-B.* **1905** I, 669).

ε) *Zusammensetzung.* — BERTHELOT ber. 22.0% NH_3 und findet 21.9% NH_3. — R. REIK ber. 22.07% NH_3 und findet 20.89%, 21.06%, 21.54% und 21.83% NH_3.

b) *Saure.* b[1]) $CH_3.CO_2NH_4,CH_3.CO_2H$. α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Beim Erhitzen eines trockenen Gemenges von gleichen Teilen NH_4Cl und $Ca(CH_3.CO_2)_2$ unter Entw. von NH_3. BERZELIUS (*Lehrb.*). — 2. Die wss. Lsg. von $CH_3.CO_2NH_4$ wird beim Abdampfen unter Verflüchtigung von NH_3 sauer und gesteht beim Erkalten. LASONNE (*Crell. chem. J.* **5**, (1781) 71). — 3. Bei der trockenen Dest. von $CH_3.CO_2NH_4$ bei 160°, KÜNDIG (*Ann.* **105**, 277; *C.-B.* **1858**, 320; *J. prakt. Chem.* **74**, 128; *J. B.* **1858**, 313), bei 140° bis 150°. KRAUT (*Arch. Pharm.* [2] **116**, 38; *J. B.* **1863**, 320). Das nach KÜNDIG nicht kristallisierende saure Destillat erstarrt bei der Berührung mit einem Kristall des normalen oder sauren Salzes sofort. KRAUT. Es geht als Hauptprod. beim Erhitzen des sekundären Salzes über. J. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, 512; *J. B.* **1883**, 1069). — 4. Man löst $CH_3.CO_2NH_4$ in Eisessig, fällt mit Ae. aus und wiederholt das Verf. noch einmal. Bei der ersten Fällung entsteht immer, ob man von normalem oder käuflichem Acetat ausgeht, und die Lsg. durch Eisessig in der Kälte oder Wärme bewerkstelligt, ein Salz, das 13% bis 14% NH_3 enthält. R. REIK (*Monatsh.* **23**, (1902) 1046; *C.-B.* **1903** I, 386). — 5. Man löst $CH_3.CO_2NH_4$ in h. $CH_3.CO_2H$ und läßt einfach auskristallisieren. Die dickflüssige Lsg. erstarrt im Exsikkator zu einem Kristallbrei, der zwischen Filtrierpapier schnell abgepreßt und mit trockenem alkoholfreien Ae. ausgewaschen wird. R. REIK. — 6. Beim Aufbewahren von $CH_3.CO_2NH_4$ über H_2SO_4 bildet sich anscheinend b[1]). KRAUT. S. dagegen S. 770.

β) *Eigenschaften.* — Nach (1) kristallinisches Sublimat, aus dessen gesättigter Lsg. in h. W. in einer verschlossenen Flasche lange Nadeln anschießen, BERZELIUS; nach (2) strahlige Kristallmasse. LASONNE. Kristallisiert, wenn es neuerdings mit kristallisierbarer $CH_3.CO_2H$ zusammengebracht und kurze oder auch längere Zeit auf 100° erwärmt wird, mit höherem Gehalte an NH_3 wieder aus. (Ausgangsprod.: 12.54% NH_3; Prod. nach 1/2 Std.: 15.58% bzw. 15.30% NH_3, nach 3 Std.: 14.65% NH_3). R. REIK. — Zerfließt an der Luft. LASONNE. — Die Kristalle röten Lackmus. LASONNE. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. R. REIK.

Schmilzt bei 76°, LASONNE; 50°, KRAUT; ohne Gasentw. zwischen 66° und 66.5°, gleichgültig, ob durch Ausfällung mit Ae., durch Kristallisation aus h. $CH_3.CO_2H$, oder durch Dest. erhalten. R. REIK. — Sublimiert ohne Zers. bei 76°. LASONNE. — Kann unter vermindertem Drucke völlig ohne Zers. dest., bzw. bei sehr niederen Drucken sublimiert werden. R. REIK. — Dampfspannung nach R. REIK:

Temp. (in ° C.)	Temp. des Bades (in ° C.)	Korr. Temp. (in ° C.)	Druck in mm	Temp. (in ° C.)	Temp. des Bades (in ° C.)	Korr. Temp. (in ° C.)	Druck in mm
66.2	80	66.4	12.4	78.2	90	78.5	23.5
66.4	85	66.6	12.5	80	97	80.3	25.9
66.6	85	66.8	12.8	83.8	100	84.1	32.7
68	82	68.2	13.7	86.2	117	86.6	37
69	86	69.2	14.6	89.1	117	89.5	44.3
70.1	87	70.3	15.5	92.5	125	93	51.8
71.2	89	71.4	16.2	94.8	120	95.3	59
71.8	90	72	16.8	97.9	120	98.5	70.3
73.6	91	73.8	18.5	98.8	123	99.4	73.1
75.8	90	76	21	99.6	121	100.2	76.9

Druck in mm	t°	Druck in mm	t°	Druck in mm	t°	Druck in mm	t°
13	67.2	23	77.95	40	87.9	60	95.6
14	68.6	24	78.75	42	88.8	62	96.2
15	69.8	25	79.5	44	89.7	64	96.8
16	71	26	80.2	46	90.55	66	97.4
17	72.2	28	81.5	48	91.35	68	98
18	73.2	30	82.7	50	92.1	70	98.6
19	74.2	32	83.9	52	92.85	72	99.1
20	75.2	34	84.9	54	93.6	74	99.6
21	76.2	36	85.9	56	94.3	76	100.1
22	77.1	38	86.9	58	95	77	100.3

Siedet bei 145° fast unzers. J. SCHULZE. — Kochpunkte nach R. REIK:

t°	Druck in mm	t°	Druck in mm	t°	Druck in mm	t°	Druck in mm
67	12.9	76	20.8	85	34.2	94	55.2
68	13.6	77	21.95	86	36.2	95	58
69	14.4	78	23.1	87	38.2	96	61.2
70	15.2	79	24.4	88	40.4	97	64.5
71	16	80	25.7	89	42.6	98	68
72	16.9	81	27.2	90	44.8	99	71.8
73	17.8	82	28.8	91	47.2	100	75.7
74	18.8	83	30.4	92	49.8		
75	19.8	84	32.2	93	52.4		

DD. gef. 44.5, 53, 47.9, 48.6 (ber. 45.66). R. REIK. S. a. W. G. MIXTER (*Am. Chem. J.* **2**, 153; *J. B.* **1881**, 49).

Zll. in A. Wird aus dieser Lsg. durch Ae. nicht unverändert ausgeschieden: vielmehr fällt fast ausschließlich normales Salz. R. REIK.

γ) *Konstitution.* — Ist nicht als Verb. von Mol., sondern als einheitliches Mol. zu betrachten, und ist entweder als

$$\begin{array}{c} CH_3-C-ONH_4 \\ O \quad O \\ CH_3-C-OH \end{array} \quad \text{oder als} \quad \begin{array}{c} CH_3-C-ONH_4 \\ O \quad O \\ CH_3-C-OH \end{array}$$

zu formulieren. R. REIK.

δ) *Zusammensetzung.* — R. REIK ber. 12.58% NH_3 und findet nach (4) 12.4, nach (5) 12.73, 12.25, 12.54.

b^2) $2CH_3.CO_2NH_4,3CH_3.CO_2H,H_2O$. (?) — Durch Auflösen von käuflichem Ammoniumacetat [s. c)] in dem gleichem Gew. Eisessig. Bildet sich auch bei Ggw. eines Überschusses des Salzes. — Lange, glänzende, flache Nadeln. Ändert seine Zus. durch Umkristallisieren aus Eisessig nicht. — Gef. 9.5% NH_3, 51.0% $CH_3.CO_2H$ (ber. 9.7, 51.3). BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, 107; *Pharm. J. Trans.* [3] **5**, 745; *J. B.* **1875**, 507). Die Verb. konnte nicht dargestellt werden [s. a. S. 772] und ist unwahrscheinlich. Es liegt kein Grund vor, dieses 14%ige bis 15%ige Salz als chemisches Individuum aufzufassen. R. REIK (*Monatsh.* **23**, (1902) 1042; *C.-B.* **1903** I, 386).

c) *Käufliches.* α) *Allgemeines.* — Das käufliche Präparat stellt kein normales Acetat dar; sein NH_3-Gehalt nähert sich vielmehr dem von b^1) (gef. 14.61, 14.38, 15,59% NH_3; ber. 12.4). — Gibt beim Aufbewahren über H_2SO_4 im Exsikkator keine erheblichen Mengen von NH_3 ab. (Gef. bei einem Ausgangsprod. mit 15.59% NH_3 nach 3 Wochen: 15.37% NH_3, nach 8 Wochen: 15.14, nach 12: 15.13, nach 33: 14.41). — Verhält sich bei der Dest. und Sublimation wie $CH_3.CO_2NH_4$. Bei der Dest. unter 17 mm und bei 73° enthielt das Prod. 14.86% bzw. 14.90% NH_3, unter 15 mm 13.33%. (Ausgangsprod. 15.59). R. REIK. — Bildet mit Alkohol Additions-Prodd. G. LUNGE (*Die Industr. des Steinkohlenteers* usw., 4. Aufl., S. 262) bei R. REIK.

β) $2CH_3.CO_2NH_4,CH_3.CO_2H,3H_2O$. — Ein käufliches Prod. dieser Zus., das undeutlich kristallisiert war, untersuchte BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **24**, 107; *Pharm. J. Trans.* [3] **5**, 745; *J. B.* **1875**, 507). [Keine Analysen.]

d) $CH_3.CO_2NH_4$ *mit Ammoniak.* α) *Mit 3 Mol.* NH_3. — Rhombische, bei ungefähr —18° schmelzende und bis gegen —40° im Zustande der Überschmelzung verharrende Tafeln. L. TROOST (*Compt. rend.* **94**, 791; *Ber.* **15**, 1078; *J. B.* **1882**, 236).

β) *Mit 6 Mol.* NH_3. — Rhombische Tafeln. Schm. bei —32° und erstarrt erst gegen —50°. — Die Dissoziationsspannung beider Prodd. unterhalb des F. ist bei gleicher Temp. konstant, wächst aber schnell mit Temp.-Erhöhung. L. TROOST.

C. *Hydroxylaminacetat.* $NH_3O,CH_3.CO_2H$.

Beim Verdunsten der Lsg. der Komponenten über H_2SO_4 hinterbleibt ein Sirup, der nach dem Anrühren mit abs. A. nach einigen Tagen zu einer kristallinischen M. erstarrt, die von einer rot gefärbten Mutterlauge durchtränkt ist. Beim Auflösen des Salzes in abs. A., Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4 und Durchmischen des mit wenig abs. A. versetzten Sirups erstarrt dieser plötzlich zu einem Kristallbrei. Das Salz kann

indessen leicht in gut ausgebildeten Prismen erhalten werden, wenn man durch einen Kristall die Kristallisation einleitet. — Schm. bei 87° bis 88°. Zerfließt nicht an der Luft. LOSSEN (*Ann. Suppl.* **6**, 231; *Z. Chem.* [2] **4**, 399; *J. B.* **1868**, 672; *C.-B.* **1869**, 353). — Isomer mit Ammoniumglycolat. A. SABANEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **31**, 375; *C.-B.* **1899** II, 32).

			LOSSEN
N	14	15.05	
7H	7	7.53	7.91
2C	24	25.81	26.11
3O	48	51.61	
$NH_3O,CH_2.CO_2H$	93	100.00	

V. Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Oxalsäure.

A. *Hydrazinoxalate.*

a) *Allgemeines.* — Kristallisiert in kleinen, harten, glänzenden Kristallen aus, wenn man Triazoessigsäure mit einer k. gesättigten wss. Lsg. von $H_2C_2O_4$ kocht. — In W. schwerer l. als das Formiat und Acetat. TH. CURTIUS u. R. JAY (*J. prakt. Chem.* [2] **39**, (1889) 27).

b) *Saures.* N_2H_4, $H_2C_2O_4$. — Nadeln. Swl. in Wasser. Isomer mit oxaminsaurem Hydroxylamin. A. SABANEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **31**, 378; *C.-B.* **1899** II, 32).

B. *Ammoniumoxalate.*

Ältere Literatur.

BERGMAN. *Opusc.* **1**, 251; **3**, 364 u. 370.
THOMSON. *Phil. Trans.* **1808**, 63.
BÉRARD. *Ann. Chim.* **73**, (1810) 263; *A. Tr.* **19**, (1812) II, 265.
BERZELIUS. *Gilb.* **40**, (1812) 250. — *Ann. Chim.* **94**, (1815) 185. — *Ann. Chim. Phys.* **18**, (1821) 155; *Schw.* **33**, (1821) 422.
GRAHAM. *Ann.* **29**, (1839) 2.

a) *Normales.* $(NH_4)_2C_2O_4$. a[1]) *Wasserfrei.* — Die Kristalle von a[2]) verwittern beim Erwärmen unter Verlust des Kristallwassers, GMELIN; schon bei ½-stündigem Trocknen im Wassertrockenschranke. Das Gew. bleibt bei etwa 7-stündigem Trocknen gleich, dann tritt eine geringe Abnahme ein, die von 16 bis 24 Std. 0.12% beträgt. Im H_2SO_4-Exsikkator gibt a[2]) das W. bei 40° in 2 Tagen, in der Luftleere selbst bei 6.7° in 3 Tagen vollständig ab. P. V. DUPRÉ (*Analyst* **30**, 266; *C.-B.* **1905** II, 885). — Bei Einw. von trockener Luft auf a[2]) bei 65° innerhalb 4 Stunden zu erhalten. NH_3 geht nicht fort. H. GILLOT (*Bull. Acad. Belg.* **1900**, 744; *C.-B.* **1901** I, 166).

Bildungswärme: C_2(Diamant) + H_8 + N_2 + O_4 . . . + 272400 cal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **20**, 255; *J. B.* **1880**, 119). — Umwandlung von Cyan in $(NH_4)_2C_2O_4$ . . . . (fest) + 68.7 Kal., . . . (gel.) + 60.7 Kal. BERTHELOT u. PETIT (*Compt. rend.* **108**, 1217; *C.-B.*

1889 II, 136). — Lösungswärme: Für 1 T. in 50 bis 100 T. W: —7.98 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, 24; *C.-B.* **1873**, 603; *J. B.* **1873**, 78). — Verhalten beim Erhitzen, s. unter a²).

	Ber. von GMELIN	BERZELIUS	BÉRARD	THOMSON	HEINTZ
NH_3	27.42	26.88	27.66	25.5	
H_2O	14.52	13.75	72.34	74.45	58.06
C_2O_3	58.06	59.37			
$(NH_4)_2C_2O_4$	100.00	100.00	100.00	100.00	

Gef. 22.59% N (ber. 22.58). H. GILLOT.

a²) *Mit 1 Mol. H_2O.* α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man neutralisiert die wss. Lsg. der Säure mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$. GMELIN. — 2. Bildet sich neben Verb. c) [s. S. 782] beim Stehen der wss. Lsg. des sauren Salzes. R. ENGEL (*Compt. rend.* **102**, 365; *Ber.* **19**, *Ref.* 164; *Bull. soc. chim.* [4] **45**, 315; *J. B.* **1886**, 1310). — 3. Man zers. PbC_2O_4 durch $(NH_4)_2S$, das man durch Fällen einer wss. Lsg. von BaS mittels $(NH_4)_2CO_3$ und Dest. des Filtrats dargestellt hat. LIEBIG (*N. Tr.* **18**, (1834) II, 260). — 4. Bei der Belichtung eines Gemisches von Aceton mit wss. 3.3%ig. HCN im zugeschm. Kolben wird eine braunschwarze Fl. mit geringer kohleartiger Abscheidung erhalten. Sie hinterläßt nach der Reinigung mit Tierkohle beim Eindampfen unter vermindertem Drucke einen braunen dicken Sirup, der beim Abkühlen zu einer gallertartigen, mit Kristallen durchsetzten M. erstarrt. Beim Digerieren mit CH_3OH geht die ganze M. bis auf einen kleinen kristallinischen Rückstand (ungefähr 10% der angewandten HCN) von $(NH_4)_2C_2O_4, H_2O$, den man aus W. reinigt, in Lsg. G. CIAMICIAN u. P. SILBER (*Ber.* **38**, 1671; *C.-B.* **1905** I, 1530; *Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 529; *C.-B.* **1907** I, 91).

β) *Physikalische Eigenschaften.* — Büschelförmig vereinigte lange Säulen. Rhombisch bisphenoidisch. a : b : c = 0.7799 : 1 : 0.3700. Prismen von m{110}, b{010}, a{100}, an den Enden c{001}, k{021}, o{111}, selten als Bisphenoid, meist als Pyramide ausgebildet (BROOKE). HINTZE beobachtete entweder nur rechtes o{111} oder linkes a{1$\bar{1}$1} und q{011} als Endflächen. (110) : (1$\bar{1}$0) = *75°54'; (021) : (0$\bar{2}$1) = *73°0'; (111) : (0$\bar{1}$1) = 40°36'; (111) : (100) = 66°0'; (111) : (010) = 71°31'; (111) : (001) = *31°2'; (1$\bar{1}$1) : (110) = 82°35'; (111) : (021) = 28°52'. Unvollkommen spaltbar nach c. BROOKE (*Ann. Phil.* **22**, (1823) 374); PREVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, (1842) 453); RAMMELSBERG (*Pogg.* **93**, 24; *J. B.* **1854**, 388); GRAILICH u. v. LANG (*Ber. Wien. Akad.* [II] **27**, (1857) 48); BRIO (*Ber. Wien. Akad.* [II] **55**, (1867) 870); ANSCHÜTZ u. HINTZE (*Ber.* **18**, (1885) 1395); REWUTZKY (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 623). — Bei Kristallisationsversuchen unter den verschiedensten Bedingungen wird nur das Salz mit 1 Mol. H_2O erhalten. P. V. DUPRÉ (*Analyst* **30**, 266; *C.-B.* **1905** II, 885). — Schmeckt wie NH_4Cl. GMELIN. — Spez. Gew. 1.500, JOULE u. PLAYFAIR (*Chem. Soc. Quart. J.* **1**, (1849) 121; *J. B.* **1847/48**, 59); 1.475, H. SCHIFF (*Ann.* **112**, 88; *J. B.* **1859**, 16); 1.470, BUIGNET (*J. Pharm.* [3] **40**, 161 u. 337; *Compt. rend.* **52**, 1083; *J. B.* **1861**, 15); 1.501. H. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg* **1873**, 15; *J. B.* **1879**, 34). — Negative Doppelbrechung; Ebene der optischen Achsen {100}. 1 Mittellinie Achse c. GRAILICH u. v. LANG. Brechungsindices nach BRIO:

	α	β	γ	2 V ber.	2 E beob.
Rotes Glas:	1.4369	1.5470	1.5904	60°48'	108°48'
Na-Licht:	1.4383	1.5475	1.5950	61°44'	110°08'
Grünes Glas:	1.4400	1.5486	1.5966	63°14'	111°27'.

— Kubische Ausdehnung (0° bis 100°): 0.00876. JOULE u. PLAYFAIR. — Grenzen der Dampfspannung: 1.8 bis 0.6 mm. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, 69; *C.-B.*

1909 II, 954). — Bildungswärme. Wärmeentwicklung von $H_2C_2O_4$ mit NH_3: 12684 bzw. 13088 cal. TH. ANDREWS (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 432; *J. B.* **1870**, 131). — Lösungswärme: für 1 T. in 50 bis 100 T. W.: —11.47 Kal. BERTHELOT (*Compt. rend.* **77**, 24; *C.-B.* **1873**, 603; *J. B.* **1873**, 78).

Verdunstet bei mittlerer Temp. nur sehr wenig. FARADAY (*Pogg.* **19**, (1830) 552). — Zers. sich unter den Oxalaten am Licht am wenigsten. T. P. BLUNT (*Analyst* **5**, 79; *J. B.* **1880**, 1138). — Das feste Salz behält seine Stärke 12 Monate unverändert. W. M. GARDNER u. B. NORTH (*J. Soc. Chem. Ind.* **23**, 599; *C.-B.* **1904** II, 258). Bei der Einw. von trockener Luft in der Kälte (19° bis 21°) und bei höherer Temp. (65°) ist die Entw. von NH_3 gleich Null; im letzteren Falle war das Salz nach 4 Std. kristallwasserfrei. Wasserdampf bei gewöhnlicher Temp. vermag auch bei einer Einw. von $3^1/_2$ Monaten das wasserfreie und wasserhaltige Salz nicht zu zers. Beide Salzformen gehen dabei unter Aufnahme von W. in eine anscheinend identische Hydratform $(NH_4)_2C_2O_4,2.62$ bzw. $2.71H_2O$ [s. S. 780] über. H. GILLOT (*Bull. Acad. Belg.* **1900**, 744; *C.-B.* **1901** I, 166).

L. in ungefähr 20 T. k. W., unl. in Alkohol. GMELIN; HEINTZ (*J. prakt. Chem.* **87**, 309; *Z. ges. Naturw.* **20**, 29; *J. B.* **1862**, 276.) — Bildet leicht übersättigte Lsgg. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **60**, 1027; **61**, 73; *J. Pharm.* [4] **2**, 351; *Arch. phys. nat.* [2] **23**, 117; *J. B.* **1865**, 75). 100 T. der bei 15° gesättigten Lsg. enthalten 4.028 bzw. 4.076, im Mittel 4.052 g $(NH_4)_2C_2O_4,H_2O$. 100 T. W. von 15° lösen 4.22 T. von a²), oder 1 T. von a²) löst sich in 23.69 T. W. von 15°. NICHOLS (*Chem. N.* **22**, 244; *C.-B.* **1870**, 674; *J. B.* **1870**, 645). — Die bei 0° gesättigte Lsg. enthält 2.215 % Salz und hat D. 1.0105. R. ENGEL. — Die Lsg. verliert an der Luft NH_3 und nimmt saure Rk. an. E. BRÜCKE (*Ber. Wien. Akad.* [2] **57**, 20; *J. prakt. Chem.* **104**, 478; *J. B.* **1868**, 185; *Z. anal. Chem.* **8**, (1869) 97). Die $1^1/_2$ Jahr dem Lichte ausgesetzte Lsg. reagiert alkal. HORST (*Br. Arch.* **4**, (1822) 257). Eine bei 7.5° gesättigte Lsg. reagiert stark alkal., ebenso ihr Dampf. LEEDS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **7**, 197; *Chem. N.* **29**, 256; *Instit.* **42**, 214; *Arch. phys. nat.* [2] **50**, 214; *J. B.* **1874**, 100). Die wss. Lsg. zeigte nach 7 Monate langem Aufbewahren in gut verschlossenen Flaschen eine Abnahme der Stärke von 100 % auf 86 %; sie kann für praktische Zwecke nur etwa 1 Woche lang als haltbar gelten. W. M. GARDNER u. B. NORTH. Die in der Dunkelheit äußerst geringe Zers. des in W. gel. Salzes wird um so größer, je intensiver die Belichtung ist. Sonnenlicht wirkt also wie Erhöhung der Temp. [s. oben]. H. GILLOT. — Die Ausflußgeschwindigkeit aus einer Röhre von 37 mm Länge und 0.19495 mm Durchmesser ber. sich bei dem Drucke einer Wassersäule von 1370.8 mm Höhe und bei 11.8° für eine Lsg. 1 : 100 zu 574.2 sec., 4 : 100 zu 536.6 sec. (Reines W.: 566.2 sec.) POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21**, (1847) 76; *J. B.* **1847/48**, 140). — Ist weit schwerer als in reinem W. l. in W., das NH_4-Salze gel. enthält, und wird aus einer ziemlich konz. Lsg. durch NH_4Cl oder $CH_3.CO_2NH_4$ in kleinen Kristallen gefällt. HEINTZ. Wird eine mit $(NH_4)_2C_2O_4$ beständig gesättigt gehaltene Lsg. mit steigenden Mengen von $NH_4HC_2O_4$ oder $H_2C_2O_4$ versetzt, so steigen NH_3-Gehalt und freie Säure in geometrischer Progression, und zwar jedes in einer anderen. Der Gehalt der Lsg. an $(NH_4)_2C_2O_4$ sinkt von 3.54 Halbmol. auf 2.38, der an $NH_4HC_2O_4$ steigt von 0 bis 2.9 Mol., womit die Sättigung erreicht ist. Die mit beiden Salzen gesättigte Lsg. enthält also im ganzen 5.28 Äqu. NH_3 und 2.9 Äqu. freie Säure. Diese Lsg. ändert sich bei weiterem Zusatz von $H_2C_2O_4$ nicht, solange normales Oxalat im Überschusse vorhanden ist; fehlt es an letzterem, so fällt der NH_3-Gehalt der Lsg. plötzlich auf 4.1 Äqu., während der an freier Säure auf 3.0 steigt. R. ENGEL.

Hydrolyse nach A. Naumann u. A. Rücker (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, 255; *C.-B.* **1906** II, 1635):

Destillat Nr.	Temp. in °	Barom. mm	Zeit in Min.	Destillatmenge in ccm	ccm n/10-Säure verbraucht für Destillat	ccm n/100-Säure verbraucht für Vorlage	25 ccm Destillat verbraucht ccm n/10-Säure
			0.125 Mol.				
1	99.5	747	6	25.50	18.87	1.02	18.56
2	99.5	747	6	25.85	13.75	0.80	13.37
3	99.5	747	6	25.28	11.05	0.55	10.96
4	99.5	747	6	24.85	9.20	0.28	9.25
5	99.5	747	6	24.05	8.02	0.20	8.36
			0.0625 Mol.				
1	99.4	746.5	6	25.10	11.30	0.77	11.33
2	99.5	746.5	6	25.20	8.40	0.32	8.35
3	99.5	746.5	6	25.15	6.70	0.37	6.69
4	99.5	746.5	6	24.55	5.55	0.20	5.67
5	99.5	746.5	6	25.00	5.00		5.00
			0.025 Mol.				
					n/100-Säure		n/100-Säure
1	99.4	747.5	6	25.15	58.25	0.15	58.05
2	99.5	747.5	6	25.15	42.85	0.12	42.73
3	99.5	747.5	6	25.12	34.07		33.89
4	99.5	747.5	6	24.83	28.93		29.12
5	99.5	747.5	6	28.08	25.73		25.65
			0.00625 Mol.				
1	99.5	749.5	6	25.05	19.07		19.02
2	99.5	749.5	6	24.97	14.75		14.70
3	99.5	749.5	6	24.95	11.40		11.42
4	99.6	749.5	6	25.05	9.67		9.65
5	99.6	749.5	6	24.90	8.02		8.05

Die Stärke der Hydrolyse ber. sich für den Normalgehalt der Lsg. an NH_3: für $^1/_2$n. zu 2.20; für $^1/_4$n. zu 2.68; für $^1/_{10}$n. zu 3.44; für $^1/_{40}$n. zu 4.52. A. Naumanm u. A. Rücker. — Brechungsexponenten der konz. Lsgg.: H. A. Miers u. F. Isaac (*Proc. Chem. Soc.* **22**, 9; *C.-B.* **1906** I, 1076).

γ) *Chemisches Verhalten.* — Gibt beim Erwärmen sein H_2O ab, ohne zu schmelzen, W. A. Tilden (*J. Chem. Soc.* **45**, 409; *J. B.* **1884**, 178); schon bei $^1/_2$-stündigem Trocknen im Wassertrockenschranke völlig; das Gew. bleibt bei etwa 7-stündigem Trocknen gleich. Im Luftbade bei konstanter Temp. bei 30° ist innerhalb 8 Tagen kein Verlust an H_2O zu bemerken; er ist auch bei 40° innerhalb 4 bis 5 Tagen nur ganz gering, beträgt aber bei 50° in 5 Tagen schon 2.2 %. Im H_2SO_4-Exsikkator ist die Abgabe von H_2O bei 12° schon merklich und bei 40° in 2 Tagen vollständig. Gibt im luftleeren Exsikkator sein H_2O selbst bei 6.7° in 3 Tagen vollständig ab. In Ggw. von CaC_2 wird die Abgabe des W. stark beschleunigt; sie erfolgt recht gleichmäßig über die Zeit verteilt. NH_3 geht beim Trocknen nur in Spuren fort. P. V. Dupré. Die Kristalle verwittern beim Erwärmen unter Verlust des H_2O. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt der trockne Rückstand, unter teilweisem Schmelzen und Zurücklassung von höchstens Spuren Kohle, teils in CO, CO_2, NH_3 und W., teils in Oxamid und W., teils liefert er auch HCN, und, wenn die Dest. im richtigen Momente unterbrochen wird, findet man im Rückstande auch Oxaminsäure. Gmelin. [Vgl. a. S. 777.] Sublimiert nur zum geringen Teile unzers. [oder vielmehr als Oxamid, Gmelin] und liefert besonders $(NH_4)_2CO_3$, Bergman, nebst CO und H_2O. Berzelius. Gibt bei behutsamem Erhitzen $(NH_4)_2CO_3$ und von CO_2 freies CO. Mitchell (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **25**, (1834) 344). Erhält man die Temp. bei 220°, so zerfällt es

ohne jegliche B. von Oxamid nur in CO und $(NH_4)_2CO_3$. Malaguti (*Compt. rend.* **22**, (1846) 852). Das trockne Salz kommt nur da ins Schmelzen und Kochen, wo es von den h. Stellen der Retorte berührt wird; es entwickelt zuerst NH_3, dann ein Gemenge von CO und CO_2 (in dem anfangs CO vorherrscht, weil das CO_2 sich mit dem NH_3 verbindet, während die Gase später zu gleichen Teilen auftreten und zuletzt mit Cyan [HCN-Dampf? Gmelin] gemengt sind), hierauf $(NH_4)_2CO_3$ und 4% bis 5% Oxamid, die teils sublimieren, teils in das wss. Destillat übergehen, sodaß das Oxamid darin in weißen Flocken umherschwimmt; zurück bleibt nur eine Spur Kohle. Dumas (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 129; *J. Chim. méd.* **6**, (1830) 401; *Schw.* **61**, (1831) 82; *Pogg.* **19**, (1830) 474). Es bildet sich hierbei immer auch Oxaminsäure, weil sich der Rückstand unter Entw. von NH_3 zum Teil in $NH_4HC_2O_4$ verwandelt. Balard (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, (1842) 93; *Ann.* **42**, (1842) 196; *J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 84). — Beim Erhitzen des trockenen Salzes finden folgende Vorgänge statt: 1. Unterhalb 100° entweicht 1 Mol. H_2O und bei 150° erfolgt Zers. nach: $(NH_4)_2C_2O_4,H_2O = (CONH_2)_2 + 3H_2O$. 2. Unterhalb 168° ist der Verlust an W. größer als er der unter 1. angegebenen Zers. entspricht (38.02%). Es wird deshalb bei dieser Temp. reichlich Oxamid gebildet. 3. Bei 150° beginnt Entw. von NH_3, bei höherer Temp. geht diese entweder weiter, oder die M. sublimiert. Da Oxamid unterhalb 280° nicht in Cyan und H_2O zerlegt wird, kann angenommen werden, daß bei den niedrigeren Tempp. Zers. hauptsächlich nach: $(NH_4)_2C_2O_4,H_2O = (NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ und nach: $(NH_4)_2C_2O_4 = (CONH_2)_2 + 3H_2O$ erfolgt. W. M. Dehn u. E. O. Heuse (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1137; *C.-B.* **1907** II, 1234). — Die Doppelsalze mit Cero- oder Mangano-Oxalat liefern beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3, H_2O und HCN. Döbereiner (*Repert.* **15**, (1820) 425).

Rötet schon beim Lösen in h. W. infolge Verflüchtigung von NH_3 Lackmus. Emmett. Ist in wss. Lsg. bei 100° zu 6.7% dissoziiert. H. C. Dibbits (*Ber.* **5**, 820; *J. B.* **1872**, 28).

Die wss. Lsg. zerfällt im Kreise der Volta'schen Säule in CO_2 an der Anode und in NH_3 und H an der Kathode nach $(NH_4)_2C_2O_4 = 2CO_2 + 2NH_3 + H_2$. Daniell (*Ann.* **36**, (1840) 35). B. von C bei der Elektrolyse der Lsgg.: H. Verwer (*Chem. Ztg.* **25**, 792; *C.-B.* **1901** II, 910). — Beim Schimmeln der wss. Lsg. wird unter Aufnahme von O etwas A. gebildet, und gleichzeitig entsteht etwas $CH_3.CO_2H$. A. Béchamp (*Compt. rend.* **71**, 69; *Bull. soc. chim.* [2] **14**, 426; *Z. Chem.* [2] **6**, 438; *Ber.* **3**, 805; *C.-B.* **1870**, 457; *J. B.* **1870**, 634). — Die wss. Lsg. zers. sich bei 50° selbst nach 264 Std. noch nicht in Spuren. Bei 70° ist die Zers. gering, selbst nach 117 Std. nur ungefähr 4%. Beim Kochen mit W. tritt vollständige Spaltung in NH_3 und $H_2C_2O_4$ ein, und zwar um so schneller, je intensiver man kocht. Die durch Abspaltung des NH_3 frei werdende $H_2C_2O_4$ zers. sich mehr oder weniger in CO_2 und $H.CO_2H$, doch findet sich das überdestillierende NH_3 immer an $H_2C_2O_4$ gebunden. Beim Kochen unter Ersatz des abdestillierten W. gingen bei 130° in der ersten halben Stunde 8.23% NH_3 über, nach 6 Std. bereits 50%, nach 8 Std. bei 140° ungefähr 62%. Nach 15½ Std. ließ sich keine Spur von N mehr im Dest.-Kolben nachweisen. H. Gillot. — Spaltet sich beim Erhitzen mit W. im Einschlußrohr in CO und Ammoniumkarbonat. J. E. Marsh u. R. de J. F. Struthers (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 249; *C.-B.* **1903** I, 383).

Geschwindigkeit der Zers. durch Bromwasser: S. Raich (*Z. physik. Chem.* **2**, 124; *J. B.* **1888**, 71). — Entfärbt die tiefblaue Lsg. des K oder Na in wasserfreiem fl. NH_3. G. Gore (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 367). — Zerfällt beim Erhitzen mit 1/8 bis 1/4 T. konz. H_2SO_4 in gleiche Vol. CO und CO_2 unter B. von $(NH_4)_2SO_4$. Gall (*Phil. Mag. J.* **6**, (1835) 232). Hiermit widerlegt Gall die Angabe von Mitchell (*Am. J. sci.* (*Sill.*) **25**, (1834) 344), nach welcher sich hierbei CO, frei von CO_2, neben $(NH_4)_2CO_3$ verflüchtigen und konz. H_2SO_4 zurückbleiben soll. Gmelin. Wirkt auf völlig wasserfreien HFl bei —29° bis —18° nur wenig ein. Gore (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, (1869) 368). — NH_4Cl und $CH_3.CO_2NH_4$ fällen es aus ziemlich konz. Lsg. Heintz. Beim Kochen mit Chlorid- und Nitrat-Lsgg. oder bei gewöhnlicher Temp. abgegebene NH_3-Mengen: H. C. Dibbits (*Pogg. Ergänz.* **7**, (1876) 462; *J. B.* **1875**, 15). — Einw. auf neutrale SrO- und CaO-Lsgg. in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$: D. Sidersky (*Z. anal. Chem.* **22**, 10; *J. B.* **1883**, 1558). — Einw. auf $BaCl_2$ und $MgCl_2$: Souchay u. Lenssen

(*Ann.* **99**, 31; *J. prakt. Chem.* **70**, 56; *C.-B.* **1856**, 461; *J. B.* **1856**, 447). — Einw. des Stromes auf Mischungen mit $MgSO_4$: J. H. GLADSTONE (*Rep. Brit. Assoc.* **1887**; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 128; *J. B.* **1888**, 397). — Bei der Einw. von $KMnO_4$ entsteht nur NH_3 und CO_2. COMBES (*Compt. rend.* **94**, 1717; *J. B.* **1882**, 469). S. a. E. J. MAUMENÉ (*Bull. soc. chim.* [2] **49**, 850; *J. B.* **1888**, 505). — Einw. auf BeO: J. PHILIPP (*Ber.* **16**, 752; *J. B.* **1883**, 1045). — Auf V_2O_5: A. DITTE (*Compt. rend.* **102**, 1019 u. 1105; *J. B.* **1886**, 462). — Zers. sich mit $HgCl_2$ am Lichte in NH_4Cl, HgCl und CO_2. Das Gemisch der gesättigten Lsgg. bleibt im Dunkeln klar; am Tageslichte trübt es sich in 6 Min. und scheidet nach 1 Std. HgCl ab, das am Sonnenlicht schnell in zarten, mit Blasen von CO_2 umgebenen Flocken niederfällt. Das Filtrat ist frei von Hg und enthält NH_4Cl und unzers. Oxalat. BLANCHE (*J. Pharm.* **1**, (1815) 62). — Mitreißen von $(NH_4)_2C_2O_4$ durch Oxalate der seltenen Erden: G. P. BAXTER u. R. C. GRIFFIN (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 1684; *C.-B.* **1907** I, 459). — Einw. auf die Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäureäthylester: SV. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* **1**, 110; *J. B.* **1887**, 22). — Beim Erhitzen mit Glycerin entsteht neben NH_4CN, $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4HCO_3 hauptsächlich Cyan. L. STORCH (*Ber.* **19**, 2456; *J. B.* **1886**, 1171). — Einw. auf Hefe: SCHÜTZENBERGER (*Compt. rend.* **98**, 1061; *J. B.* **1884**, 1429). — Nitrifikation: J. H. M. MUNRO (*J. Chem. Soc.* **49**, 632; *Monit. scient.* [3] **16**, 1161; *J. B.* **1886**, 2094).

δ) *Verwendung.* — In der analytischen Chemie. Vgl. besonders: M. A. v. REIS (*Ber.* **14**, 1172; *J. B.* **1881**, 1154); A. GUYARD (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 339; *Chem. N.* **49**, 259; *J. B.* **1884**, 1591); C. GLASER (*Z. anal. Chem.* **24**, 181; *J. B.* **1885**, 1917); G. VORTMANN (*Monatsh.* **7**, 418; *C.-B.* **1886**, 857; *J. B.* **1886**, 1891); A. THIEL u. A. WINDELSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* **12**, 737; **13**, 317; *C.-B.* **1906** II, 1474; **1907** II, 379); A. FISCHER (*Z. Elektrochem.* **13**, 361; *C.-B.* **1907** II, 560). — In der Sprengstofftechnik: P. V. DUPRÉ (*Analyst* **30**, 266; *C.-B.* **1905** II, 885).

	CIAMICIAN u. SILBER	
	Berechnet	Gefunden
N	19.71	19.94
H	7.04	7.37
C	16.90	16.79

		H. GILLOT
	Berechnet	Gefunden
NH_3	23.94	23.83
$H_2C_2O_4$	63.35	62.75

a³) *Mit 2 Mol. H_2O.* — Natürlich als *Oxammit.* GROTH (*Tabell. Übers. Mineralien,* 4. *Aufl., Leipzig* **1896**, 169). — Im Guano. J. A. TANNER (*Chem. N.* **32**, 162; *J. B.* **1875**, 519). — Das von BERZELIUS, RAMMELSBERG (*Pogg.* **43**, (1854) 28) und von BÉRARD analysierte Salz a²) hatte diese Zus. S. dagegen S. 776. — Verliert bei 120° 8.66% H_2O. RAMMELSBERG.

	Berechnet von GMELIN	BERZELIUS	BÉRARD	RAMMELSBERG	
NH_3	23.94	87.4	87		
C_2O_3	50.71			50.78	50.07
H_2O	25.35	12.6	13		
$(NH_4)_2C_2O_4,2H_2O$	100.00	100.0	100		

		TANNER Natürl.
NH_4	22.50	20.73
C_2O_4	55.00	50.35
H_2O	22.50	(organ. Substanz 5.54)
$(NH_4)_2C_2O_4,2H_2O$	100.00	

a⁴) *Mit 2.62 bzw. 2.71 Mol. H_2O.* — a¹) geht unter langer (3½ Monat) Einw. von feuchter Luft bei gewöhnlicher Temp. in $NH_4C_2O_4,2.62H_2O$ (gef. 19.70% NH_3, 53.00 $H_2C_2O_4$; ber. 19.86, 52.58), a²) in $NH_4C_2O_4,2.71H_2O$ (gef. 19.45% NH_3, 53.63 $H_2C_2O_4$; ber. 19.66, 52.05) über. H. GILLOT (*Bull. Acad. Belg.* **1900**, 761; *C.-B.* **1901** I, 166).

b) *Saures.* $NH_4HC_2O_4$. b¹) *Mit ½ Mol. H_2O.* — Durch Neutralisieren von $H_2C_2O_4$ mit wss. NH_3 und Hinzufügen der gleichen Menge $H_2C_2O_4$. W. R. NICHOLS (*Chem. N.* **22**, 14; *Z. Chem.* [2] **6**, 532; *Vierteljr. prakt. Pharm.* **19**, 556; *J. B.* **1870**, 645; *C.-B.* **1870**, 546). — 2. Kann aus Gemischen von

$(NH_4)_2C_2O_4$ und $H_2C_2O_4$ in wss. Lsg. bei 25° erhalten werden. P. T. Walden (*Am. Chem. J.* **34**, 147; *C.-B.* **1905** II, 1085). — Kristalle. W. R. Nichols. Läßt sich aus W. nicht umkristallisieren. Ist zwischen —4° bis 70° beständig. P. T. Walden. — 100 T. der bei 11.5° gesättigten Lsg. enthalten 5.89 bzw. 5.91, bzw. 5.88, im Mittel 5.896 T. von b[1]). 100 T. W. von 11.5° lösen 6.26 T., oder 1 T. der Verb. b[1]) löst sich in 15.97 T. W. von 11.5°. Nichols (*Chem. N.* **22**, 244; *C.-B.* **1870**, 674; *J. B.* **1870**, 645).

Berechnet für $NH_4HC_2O_4,H_2O$			für $2NH_4HC_2O_4,H_2O$			Nichols		
$(NH_4)_2O$	52	20.80	$(NH_4)_2O$	52	22.41			21.54
$2C_2O_3$	144	57.60	$2C_2O_3$	144	62.08	61.35	61.57	
H_2O	18	7.20	H_2O	18	7.75			
$2H_2O$	36	14.40	H_2O	18	7.76			7.50
	250	100.00		232	100.00			

Nichols nimmt die Formel $2NH_4HC_2O_4,H_2O$ an.

b[2]) *Mit 1 Mol. H_2O.* α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Läßt sich aus der wss. Lsg. von a) durch $H_2C_2O_4$, H_2SO_4, HCl oder HNO_3 kristallinisch niederschlagen. Bérard. Kann aus Gemischen von $(NH_4)_2C_2O_4$ und $H_2C_2O_4$ in wss. Lsg. bei 25° nicht erhalten werden. P. T. Walden (*Am. Chem. J.* **34**, 147; *C.-B.* **1905** II, 1085). — 2. Beim mehrmaligen Eindampfen der wss. Lsg. des Dinitrosoacetons bis zum Verschwinden des HCN-Geruchs. H. v. Pechmann u. K. Wehsarg (*Ber.* **21**, 2990; *J. B.* **1888**, 1569).

β) *Eigenschaften.* — Kristallisiert rhombisch bipyramidal. a : b : c = 0.4524 : 1 : 0.5593. Prismatische Kristalle von m{110}, a{100}, b{010}, am Ende q{011}, c{001}, untergeordnet x{122}, s{102}. Aus Antimonyloxalat haltigen Lösungen s, a, c vorherrschend. (110) : (1$\bar{1}$0) = *48°49'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *58°26'; (102) : ($\bar{1}$02) = 63°26'; (110) : (011) = 78°22'; (011) : (102) = 42°4'; (122) : (100) = 61°39'; (122) : (001) = 39°49'; (122) : (010) = 64°33'. Spaltbar nach q. Prevostaye (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, (1842) 453); Rammelsberg (*Pogg.* **93**, 30; *J. B.* **1854**, 389). S. a. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 147); Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **23**, (1900) 141; *C.-B.* **1902** II, 834). — Schmeckt sauer und rötet Lackmus. Bérard. — Spez. Gew.: 1.613, Joule u. Playfair (*Chem. Soc. Quart. J.* **1**, (1849) 121; *J. B.* **1847/48**, 59); 1.556, H. Schiff (*Ann.* **112**, 88; *J. B.* **1859**, 16). — Kubische Ausdehnung (0° bis 100°): 0.01372. Joule u. Playfair.

Ist bis 75° beständig. Verflüchtigt sich unterhalb 170° zum Teil mit dem Kristallwasser. Bei 183° werden noch 2 Mol. H_2O abgegeben, und gleichzeitig beginnt eine sekundäre Zers. oder Sublimation. Der Verlauf der Zers. ist wahrscheinlich: $NH_4HC_2O_4,H_2O = NH_4HC_2O_4 + H_2O$; $NH_4HC_2O_4 = HO_2C.CONH_2 + H_2O$; $HO_2C.CONH_2 = (CO)_2NH + H_2O$. W. M. Dehn u. E. O. Heuse (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1137; *C.-B.* **1907** II, 1234). Bei der trocknen Dest. liefert das Salz zuerst H_2O, dann CO und CO_2, viel $H.CO_2H$ und Oxamid, später $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4CN; wenn man jetzt die Erhitzung unterbricht, so besteht der Rückstand aus Oxaminsäure. Balard (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, 93; *Ann.* **42**, 196; *J. prakt. Chem.* **25**, (1842) 84). Bei schwachem Erwärmen verwittern die Kristalle unter Verlust des Kristallwassers und schmelzen bisweilen in diesem. Bei stärkerem Erhitzen wird die erstarrte M. dickflüssig, hierauf unter einer bei 220° bis 230° beginnenden, mit starkem Aufblähen verknüpften Zers. teigartig, entwickelt ein Gemenge von CO_2 und wenig CO und liefert zugleich ein Destillat, welches viel $H.CO_2H$ enthält, sowie ein geringes Sublimat von Oxamid. Wenn bei weiterer Steigerung der Temp. die Gasentwicklung aufhört, bildet sich eine gelbe, bittere M., aus der sich NH_4CN und $(NH_4)_2CO_3$ entwickelt, welches mit dem anfangs übergegangenen sauren Destillate aufbraust. Unterbricht man jetzt den Prozeß, so hinterbleibt in der Retorte eine poröse blaßgelbe oder nach zu starkem Erhitzen braune M. von Oxaminsäure, welcher noch etwas Oxamid und unverändertes $NH_4HC_2O_4$ beigemengt sein kann. Das trockene $NH_4HC_2O_4$ zerfällt in $2H_2O$ und $(CO)_2NH$. Balard.

Löst sich in W. weniger als a). BÉRARD. Eine gesättigte Lsg. läßt sich nicht herstellen, da es sich merklich in die Verbb. a) und c) zers., welch letztere sich zum Teil ausscheidet. Die Lsg. enthält demzufolge weniger freie Säure als dem sauren Salze entspricht, z. B. eine bei 0° durch 72-stündiges Stehen zum Gleichgewicht gebrachte auf 4.1 Äqu. NH_3 nur 3.0 Äqu. R. ENGEL (*Compt. rend.* **102**, 365; *Ber.* **19**, *Ref.* 164; *Bull. soc. chim.* [2] **45**, 315; *J. B.* **1886**, 1310). — Ist als Mol.-Verb. in der Lsg. enthalten. Denn bei Diffusions-Verss. wurde nach 4 Std. aus einer Lsg. von 6 g in 100 g W. auf 100 g NH_4 gef. im Diffusat und im Salz je 250 g freie Oxalsäure. FR. RÜDORFF (*Ber.* **21**, 3046; *J. B.* **1888**, 247). — Leitfähigkeit nach W. OSTWALD (*J. prakt. Chem.* [2] **32**, (1885) 371):

p	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
v	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	4096
w_1	19.73	21.72	23.00	24.92	27.13	29.92	33.26	37.67	43.28	50.18	58.10
log tang w	9.5547	9.6003	9.6279	9.6671	9.7096	9.7600	9.8168	9.8877	9.9739	10.0790	10.2059

		Berechnet von GMELIN	BÉRARD
Wasserfrei			
NH_3	17	15.89	16.05
H_2O	18	16.82	83.95
C_2O_3	72	67.29	
$(NH_4)HC_2O_4$	107	100.00	100.00

	Berechnet von RAMMELSBERG	BÉRARD	RAMMELSBERG	
$(NH_4)_2O$	20.80	21.41	21.96	21.25
C_2O_3	57.60	58.72	57.93	57.67
H_2O	21.60	19.87		
$NH_4HC_2O_4,H_2O$	100.00	100.00		

c) *Übersaures.* $NH_4HC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$. α) *Bildung und Darstellung.* — 1. Kristallisiert aus der wss. Lsg. von gleichen T. $H_2C_2O_4,2H_2O$ und b). GRAHAM. — 2. Kann aus Gemischen von $(NH_4)_2C_2O_4$ und $H_2C_2O_4$ in wss. Lsg. bei 25° erhalten werden. P. T. WALDEN (*Am. Chem. J.* **34**, 147; *C.-B.* **1905** II, 1085). — 3. Kristallisiert nach dem Auflösen gleicher Äqu. $H_2C_2O_4$ und NH_4Cl in heißem W. beim Abkühlen. ANDERSON (*Chem. Soc. Quart. J.* **1**, (1849) 231; *J. B.* **1847/48**, 499). — 4. Beim Vermischen einer h. NH_4Cl-Lsg. (2 Mol.) mit einer h. Lsg. von $H_2C_2O_4$ (1 Mol.). NICHOLS (*Chem. N.* **22**, 14; *Z. Chem.* [2] **6**, 532; *C.-B.* **1870**, 546; *Viertelj. prakt. Pharm.* **19**, 556; *J. B.* **1870**, 645). — 5. Bildet sich neben $(NH_4)_2C_2O_4$ beim Stehen der Lsg. von $NH_4HC_2O_4$ und scheidet sich teilweise dabei aus. R. ENGEL (*Compt. rend.* **102**, 365; *Ber.* **19**, *Ref.* 164; *Bull. soc. chim.* [2] **45**, 315; *J. B.* **1886**, 1310). — 6. Man befreit das Filtrat von der Darst. des Phenylisocrotonesterpseudonitrosits in der Luftleere vollkommen von Ae. und von gasförmigen Beimengungen und überläßt es 2 bis 3 Monate sich selbst. Nach dieser Zeit fanden sich in der zähen von Blasen durchsetzten M. glänzende Tafeln, die beim Weglösen der organischen Substanz mit Ae. rein zurückblieben. Aus 30 g Öl wurden 2 g erhalten; einige dg kristallisierten nach einiger Zeit noch aus dem Ae. aus. Die B. des Prod. wurde in 4 Fällen beobachtet. H. WIELAND (*Ann.* **329**, (1903) 256; *C.-B.* **1904** I, 32).

β) *Eigenschaften.* — Hat Kristallgestalt und Zus. des Kaliumsalzes. GRAHAM. [Vgl. ds. Hdb. II, 1, 170, 490.] Es zeigt sich nur ein sehr geringer Unterschied der Winkel. PREVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **4**, (1842) 453). — Kann aus W. umkristallisiert werden. P. T. WALDEN. Aus wenig h. W. prächtige Prismen, die alle Rkk. der $H_2C_2O_4$ zeigen und beim Stehen über H_2SO_4 kein H_2O ver-

lieren. H. Wieland. — Spez. Gew.: 1.652, Joule u. Playfair (*Chem. Soc. Quart. J.* **1**, (1849) 121; *J. B.* **1847/48**, 59); 1.607. H. Schiff (*Ann.* **112**, 88; *J. B.* **1859**, 16). — Kubische Ausdehnung (0° bis 100°): 0.01435. Joule u. Playfair. — Verwittert bei 100° unter Verlust von 15.4% (2 Mol.) H_2O. Rabourdin (*J. Pharm.* [2] **6**, (1844) 187). Schm. unter Zers. bei 128°; der F. ändert sich beim Umkristallisieren nicht. H. Wieland. Ll. in h. Wasser. Rabourdin. 100 T. der bei 7.75° gesättigten wss. Lsg. enthalten 2.45, bzw. 2.46, im Mittel 2.46 g von c). 100 T. W. von 7.75° lösen also 2.52 T. von c), oder 1 T. der Verb. c) löst sich in 39.68 T. W. von 7.75°. Nichols (*Chem. N.* **22**, 245; *C.-B.* **1870**, 674; *Viertelj. prakt. Pharm.* **19**, 559; *J. B.* **1870**, 645). Ist in wss. Lsg. in $NH_4HC_2O_4$ und $H_2C_2O_4$ zerlegt. Denn bei Diffusionsverss. wurde nach 4 Stunden aus einer Lsg. von 10 g in 100 g W. auf 100 g NH_4 gef. im Diffusat 919, im Salz 750 g freie $H_2C_2O_4$. Fr. Rüdorff (*Ber.* **21**, 3046; *J. B.* **1888**, 247).

Wasserfrei	Ber. von Gmelin	Rabourdin
N	7.11	7.32
H	3.55	3.61
C	24.36	24.18
O	64.98	64.89
$NH_4HC_2O_4,H_2C_2O_4$	100.00	100.00

	Ber. von Gmelin	Rabourdin
N	6.01	5.99
H	4.72	4.69
C	20.60	20.44
O	68.67	68.88
$NH_4HC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$	100.00	100.00

			Nichols					
$(NH_4)_2O$	52	11.16	11.12	11.29				
$4C_2O_3$	288	61.80			61.14	61.14	61.09	
$3H_2O$	54	11.59						
$4H_2O$	72	15.45						15.81
$2NH_4HC_2O_4,H_2C_2O_4,2H_2O$	466	100.00						

	Berechnet	H. Wieland Gefunden	
N	6.01	6.18	6.16
H	4.72	4.90	4.92
C	20.60	20.59	20.72

Anderson gab die Formel $2NH_4HC_2O_4,H_2O$. — Gef. 61.92% C_2O_3. Anderson.

d) *Saures Ammoniumoxalat mit Fluorwasserstoff.* $NH_4HC_2O_4,HFl$. — Wie das Kaliumsalz [ds. Hdb. II, 1, 490]. — Bei langsamer Kristallisation in dicken, rechtwinkeligen Tafeln. Verwittert langsam über H_2SO_4 und an der Luft. R. F. Weinland u. W. Stille (*Ann.* **328**, 152; *C.-B.* **1903** II, 987).

	Berechnet	R. F. Weinland u. W. Stille Gefunden	
NH_3	13.43	13.70	13.58
Fl	14.95	14.74	14.77

C. *Hydroxylaminoxalat.* $2NH_3O,H_2C_2O_4$.

Kristallisiert aus h. gesättigter Lsg. in meist getrübten flachen Prismen; klare Kristalle erhält man bei langsamem Verdunsten der k. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. Lossen (*Ber. Berl. Akad.* **1865**, 359; *J. prakt. Chem.* **96**, 462; *Z. Chem.* [2] **1**, 551; *C.-B.* **1865**, 970; *J. B.* **1865**, 158; *Ann. Suppl.* **6**, 232; *Z. Chem.* [2] **4**, 399; *J. B.* **1868**, 672; *C.-B.* **1869**, 353). — Kristallisiert aus h. W. in langen Nadeln. L. J. Simon (*Compt. rend.* **140**, 724; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, 412; *C.-B.* **1905** I, 1188 u. 1525). Triklin pinakoidal. a : b : c = 1.3986 : 1 : 2.2342; $\alpha = 95°1'$; $\beta = 91°13^1/_2'$; $\gamma = 111°1^1/_2'$. Tafelförmige Kristalle nach b{010} (oft gerundet) mit a{100}, c{001}, m{110}, μ{1$\bar{1}$0}, ρ{10$\bar{1}$}. (110) : (100) = 45°30'; (110) : (010) = *23°16'; (1$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$0) = *32°37'; (100) : (001) = *86°45'; (010) : (001) = 84°8'; (110) : (001) = 84°22'; (1$\bar{1}$0) : (001) = *94°17'; ($\bar{1}$01) : (001) = *63°15'.

Sehr vollkommen spaltbar nach a, weniger nach c. V. v. LANG bei LOSSEN. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 149). — Zers. sich bei etwa 170°. L. J. SIMON. — Swl. in k. W., LOSSEN; 100 g k. W. lösen 1.44 g. L. J. SIMON. Unl. in Alkohol. LOSSEN. — Einw. auf $KMnO_4$: L. J. SIMON.

			LOSSEN
2C	24	15.38	17.76
8H	8	5.13	15.80
2N	28	15.95	5.34
6O	96	61.54	
$2NH_3O.H_2C_2O_4$	156	100.00	

VI. Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Weinsäuren.

Übersicht. — A. Ammoniumsalze der Weinsäuren. a) Ammoniumracemate, S. 784. — b) Ammonium-d-tartrate, S. 785. — c) Ammonium-l-tartrate, S. 788. — d) Ammoniummesotartrat, S. 788. — e) $NH_4H_5C_4O_6.HFl$, S. 788. — B. Hydroxylamintartrat, S. 788.

A. *Ammoniumsalze der Weinsäuren.*

a) *Ammoniumracemate.* α) *Normales.* $(NH_4)_2H_4C_4O_6$. — 1. Durch Verdunsten der mit NH_3 neutralisierten wss. Lsg. der Säure, am besten im Exsikkator über CaO. FRESENIUS (*Ann.* **41**, (1842) 1; **53**, (1845) 230). — 2. Bei der Spaltung des Racemats von SCACCHI (Ammoniumnatriumracemat). J. H. VAN'T HOFF, H. GOLDSCHMIDT u. W. P. JORISSEN (*Z. physik. Chem.* **17**, 49; *C.-B.* **1895** II,. 84). — Wasserhelle vierseitige Säulen. FRESENIUS. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.1996 : 1 : 0.5978; β = 90°19. Nach der c-Achse verlängerte dicke Prismen von a{100}, m{110}, n{210}, an den Enden o{111}, ω{11$\bar{1}$}, q{011}, t{032}, c{001}, k{012}, x{212}. (110) : ($\bar{1}$10) = 79°38′; (011) : (001) = 30°54′; (012) : (001) = 16°39′; (032) : (001) = 41°53′; (111) : (1$\bar{1}$1) = *56°14′; (111) : (001) = 37°46′; (111) : (011) = *23°7′; (212) : (001) = 30°6′. Positive Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen b; 1. Mittellinie 12° bis 13° im stumpfen Winkel β gegen die c-Achse geneigt. 2V = 60°54′; β = 1.564 rot. $\rho < \upsilon$. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 106). DE LA PROVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **3**, (1840) 138) und RAMMELSBERG (*Handb. kryst. Chem.* **1882**, II, 102) beschrieben das Salz als rhombisch mit 2 Mol. H_2O. S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1910**, III, 366). Die Kristalle trüben sich an der Luft, besonders schnell bei 100° infolge Verlustes von NH_3. — Ll. in W., swl. in A. — Die wss. Lsg. verliert beim freiwilligen Verdunsten NH_3. Aus der wss. Lsg. fällt $NH_4H_5C_4O_6$ durch Essigsäure. FRESENIUS.

β) *Saures.* $NH_4H_5C_4O_6$. — 1. Man neutralisiert 1 T. der wss. Lsg. der Säure mit NH_3 und fügt noch 1 T. der Säure hinzu. — 2. Man zers. die konz. wss. Lsg. von α) mit Essigsäure. FRESENIUS. — Nach (2) bei gewöhnlicher Temp. Kristallpulver; in der Hitze schießt es bei schnellem Erkalten in Nadeln und vierseitigen Blättchen, bei langsamem Abkühlen in Säulen an. Durch Vorherrschen der schiefen Endfläche werden die Kristalle tafelförmig. FRESENIUS. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.9823 : 1 : 1.5955. β = 114°33′. Formenreiche Kristalle in wechselnder Ausbildung. m{110}, c{001}, ρ{10$\bar{1}$}; untergeordneter: ξ{11$\bar{2}$}, σ{10$\bar{3}$}, t{012}, ω{11$\bar{1}$}, o{111}; ferner a{100}, r{101}, u{013}, q{011}, k{021}. Manchmal Zwillinge nach c. (100) : (001) = 65°27′; (101) : (001) = 41°25′; ($\bar{1}$01) : (001) = *77°39′; ($\bar{1}$03) : (001) = *32°29′; (011) : (001) = 55°26′; (110) : (1$\bar{1}$0) = 83°28′; (110) : (001) = 71°19′; (111) : (001) = 50°38′; ($\bar{1}$12) : (001) = 57°24′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 65°32′; (112) : (1$\bar{1}$2) = 72°18′; ($\bar{1}$11) : (001) = 81°7′; (1$\bar{1}\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = *87°32′; (10$\bar{1}$) : (110) = 53°22′. Sehr vollkommen spaltbar nach b, unvollkommen nach c. SCACCHI (*Atti Napoli* **2**, (1865) Nr. 9, 17; **3**, (1866) 13; [2] **1**, (1884); *Z. Kryst.* **11**, (1886) 405). Triklin.

Wahrscheinlich negative Doppelbrechung. Ebene der optischen Achsen ist b; die 1. Mittellinie bildet $8^0 18'$ mit der Normalen zu ρ; $2H = 105^0 15'$; $\rho < \upsilon$; geneigte Dispersion. WYROUBOFF. S. a. GROTH (a. a. O., 363). Selbst bei 100^0 luftbeständig. — L. in 100 T. W. von 20^0, viel reichlicher in h. W., ll. in Mineralsäuren, unl. in A. — Rötet Lackmus. FRESENIUS. — D. 1.636. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **6**, (1883) 324; *Z. Kryst.* **10**, (1885) 647; *J. B.* **1885**, 1373). — Kryohydratische Untersuchungen: G. BRUNI u. F. FINZI (*Atti dei Linc.* [5] **13**, II, 349; *C.-B.* **1904** II, 1585). — Die Gärung durch Eiweißkörper, Pflanzenauszüge, tierische Fll. oder gewöhnliche Bierhefe tritt sehr leicht ein; nach einigen Tagen zeigt die ursprünglich optisch inaktive Fl. ein merkliches Drehungsvermögen nach links, welches mit fortschreitender Gärung in gleichem Maße zunimmt. Nach Vollendung der Gärung befindet sich keine Spur mehr von rechtsdrehender Säure in der Fl., und beim Verdampfen und Vermischen mit A. erhält man eine reichliche Kristallisation von l-Tartrat. PASTEUR (*Compt. rend.* **46**, 615; *Instit.* **1858**, 109; *J. prakt. Chem.* **73**, 457; *J. B.* **1858**, 248). Versetzt man die wss. Lsg. mit Spuren von Phosphaten und mit einigen ccm einer gärenden, Weinsäure enthaltenden Fl. oder mit Sporen von Penicillium glaucum, so gerät die Fl. bei 30^0 am andern Tage in Gärung, bei der, unter Entw. des Penicilliums, die Rechtsweinsäure zerstört wird, aber l-Tartrat in Lsg. bleibt. PASTEUR (*Compt. rend.* **51**, 298; *Instit.* **28**, 273; *Z. Chem.* **1860**, 657; *J. B.* **1860**, 250).

α)		FRESENIUS
N	15.29	15.47
H	6.47	6.54
C	26.41	26.76
O	51.83	51.23
$(NH_4)_2H_4C_4O_6$	100.00	100.00

β)		FRESENIUS	
N	8.43	8.49	8.37
H	5.34	5.43	5.35
C	29.11	29.35	28.93
O	57.12	56.73	57.35
$NH_4H_5C_4O_6$	100.00	100.00	100.00

b) *Ammonium-d-tartrate.* *Rechtsweinsaures Ammonium.* α) *Normales.* $(NH_4)_2H_4C_4O_6$. — Die wss. Lsg. der Säure wird mit $(NH_4)_2CO_3$ übersättigt, unter öfterem Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ abgedampft und durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht. DULK (*Schw.* **64**, (1882) 180 u. 193; *Ann.* **2**, (1832) 39); DUMAS u. PIRIA (*Ann. Chim. Phys.* [3] **5**, (1842) 353; *Ann.* **44**, (1842) 66; *J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 321). — Darst. des bleifreien Salzes: L. DE KONINGH (*Chem. N.* **77**, 119; *C.-B.* **1898** I, 931). — Wasserhelle Säulen. PREVOSTAYE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **3**, (1841) 129); PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 442; *Compt. rend.* **29**, (1849) 297); RAMMELSBERG (*Pogg.* **96**, (1855) 23). Vgl. a. NEUMANN (*Schw.* **64**, (1832) 197). Monoklin sphenoidisch; a : b : c = 1.1506 : 1 : 1.4383. $\beta = 92^0 23'$. Meist nach der b-Achse verlängerte Prismen von a{100}, c{001}, r$\{10\bar{1}\}$, ρ{101} (selten). An den Enden: q{011}, o$\{1\bar{1}1\}$, ω$\{1\bar{1}\bar{1}\}$, auch q'$\{0\bar{1}1\}$, o{111}, ω$\{11\bar{1}\}$, m{110}, μ$\{1\bar{1}0\}$. Eine dem sphenoidischen Charakter entsprechende verschiedene Ausbildung der Kristallenden tritt nur selten auf: am rechten q allein; am linken q' mit μ, o$\{1\bar{1}1\}$, und ω$\{1\bar{1}\bar{1}\}$. (110) : (100) = $48^0 59'$; (011) : (001) = $*55^0 10'$; (001) : (100) = $*87^0 37'$; (101) : (100) = $37^0 43^1/_2'$; $(\bar{1}01)$: (001) = $*52^0 48'$; $(1\bar{1}1)$: (100) = $53^0 35'$; $(1\bar{1}1)$: (001) = $61^0 4^1/_2'$; $(1\bar{1}\bar{1})$: (100) = $55^0 22'$; $(\bar{1}\bar{1}1)$: (001) = $63^0 32'$; $(1\bar{1}\bar{1})$: $(10\bar{1})$ = $42^0 30'$; $(10\bar{1})$: (011) = $69^0 48'$. Sehr vollkommen spaltbar nach c. B. GOSSNER (*Orig.-Mitt.*) bei P. GROTH (a. a. O., 325). Ältere Messungen: MILLER (*Trans. Cambr. Soc.* **5**, (1835) 435); RAMMELSBERG (*Handb.* **1882** II, 126); PROVOSTAYE; PASTNER (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 442; **38**, (1853) 449); VON KRAATZ-KOSCHLAN (*Z. Kryst.* **24**, (1892) 634). Kristallisiert aus Ammoniummalat haltigen Lösungen in einer zweiten, rhombischen (bisphenoidischen) Modifikation, die leichter als die erste an der Luft unter Verlust von NH_3 verwittert. a : b : c = 0.6482 : 1 : 0.4449. Beobachtete Formen: M{110}, N$\{1\bar{1}0\}$, m{011}, m'$\{0\bar{1}1\}$, n'{101}, n$\{\bar{1}01\}$, P{001}, h$\{\bar{1}11\}$, h'$\{1\bar{1}1\}$. Die häufigste Kombination eines rechten Kristalles ist: {110}, $\{1\bar{1}0\}$, (111), $(\bar{1}1\bar{1})$, die eines linken die spiegelbildlich entgegengesetzte mit $(1\bar{1}1)$ u. $(1\bar{1}1)$; hierbei sind also immer nur 2 Flächen des Bisphenoids vorhanden. (110) : $(1\bar{1}0)$ = $65^0 54'$; (111) : (001) =

39° 17': (111) : (110) = 50°43'; (011) : (010) = 66°24'; (101) : (001) = 33°30'. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, (1854) 418).

Spez. Gew.: 1.566 (bei mittlerer Temp.), H. SCHIFF (*Ann.* **112**, 89; *J. B.* **1859**, 16); 1.523, BUIGNET (*J. Pharm. Chim.* [3] **40**, 161 u. 337; *Compt. rend.* **52**, 1083; *J. B.* **1861**, 15); 1.601, G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **3**, (1883) 1; *J. B.* **1884**, 1131); 1.608 ± 0.002 (bei 20°). R. KRICKMEYER (*Z. physik. Chem.* **21**, 53; *C.-B.* **1896** II, 994). — Rechtsdrehend. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **31**, (1851) 87). Das Drehungsvermögen vermehrt oder vermindert sich in verschiedenem Grade mit der Temp. F. W. KRECKE (*Arch. néerland.* **7**. 97; *J. B.* **1872**, 155). [α]j: 29.0°. PASTEUR. [ρ]D: 34.26; [M]D: 63.04; Q: 2.99. H. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1076; *J. B.* **1873**, 172). [M]D: +63.0°. A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (*Ber.* **32**, (1899) 3424; *C.-B.* **1900** I, 171). Drehung in Glycerin: $[\alpha]_D^{20}$: 43.5° (c = 4); in Wasser: $[\alpha]_D^{20}$: 34.50° (c = 5). J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 813; *C.-B.* **1902** I, 27). S. a. A. C. OUDEMANS JR. (*Ber.* **6**, 1166 u. 1447; *J. B.* **1873**, 173); H. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1282; *J. B.* **1873**, 173); S. SONNENTHAL (*Monatsh.* **12**, (1891) 603; *Ber.* **25**, *Ref.* 195; *C.-B.* **1892** I, 430); R. v. SONNENTHAL (*Z. physik. Chem.* **9**, 656; *Ber.* **25**, *Ref.* 843; *C.-B.* **1892** II, 346); R. PŘIBRAM (*Ber. Wien. Akad.* [II]. **102**, (1893); *C.-B.* **1894** I, 269; *Monatsh.* **14**. 739; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 107); F. L. SHINN (*J. Phys. Chem.* **11**, 201; *C.-B.* **1907** II, 509). Negative Doppelbrechung; Achsenebene {010}. 1. Mittellinie für Rot, Gelb und Blau 18°40', 18°41', 18°48' mit der c-Achse im stumpfen Winkel β. Achsenwinkel und mittlerer Brechungsindex:

	2V	2E	β
Rot	39°32'	64°33'	1.579
Gelb	39°36'	64°46'	1.581
Blau	40°00'	65°56'	1.591

DES CLOIZEAUX (*Mem. Sav. étrang. Acad. Paris* **18**, (1867) 688). — Wärmeentwicklung von Weinsäure mit NH_3: 11400 cal. bzw. 11744 cal. TH. ANDREWS (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 432; *J. B.* **1870**, 131).

Schmeckt ähnlich wie KNO_3, verwittert an der Luft unter Verlust von NH_3 und zers. sich beim Erhitzen. DUMAS u. PIRIA. Liefert beim Erhitzen auf ungefähr 200° neben anderen Prodd. H_2O, $(NH_4)_2CO_3$, $CH_3.CO_2NH_4$ und Formamid. LORIN (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, 368; *J. B.* **1870**, 784). — Ll. in W. Die wss. Lsg. trübt sich bei $^1/_2$jähriger Belichtung kaum merklich, nimmt aber alkal. Rk. an. HORST (*Br. Arch.* **4**, (1822) 257). — Geschwindigkeit der Zers. durch Bromwasser: S. RAICH (*Z. physik. Chem.* **2**, 124; *J. B.* **1888**, 71). — Verhalten gegen $PbSO_4$: C. REICHARD (*Chem. Ztg.* **27**, 924 u. 943; *C.-B.* **1903** II, 1107).

Durch Gärung wird die Weinsäure in ein optisch inaktives Prod. verwandelt Vermischt man nämlich die reine wss. Lsg. mit $^1/_{2000}$ bis $^1/_{3000}$ eines in W. l. Eiweißkörpers, eines Pflanzenauszugs, irgendeiner tierischen Fl. oder des l. Teils von gewöhnlicher Bierhefe, bringt die Fl. sehr h. in einen bis zum Hals damit anzufüllenden Kolben und fügt nach dem Abkühlen auf etwa 30° einige ccm der trüben Fl. zu, in welcher ein Tartrat seit einigen Tagen in lebhafter Gärung begriffen ist, so stellt sich, wenn die Temp. und die Neutralität oder schwache Alkalinität des Mediums gut eingehalten ist, Gärung ein, indem die Fl. in einigen Stunden trübe wird und am folgenden Tage Gas entwickelt. Diese Erscheinungen nehmen nach und nach zu, und es bildet sich ein im Verhältnis zum Gew. des Tartrats sehr geringer Absatz. Die Gasentwicklung nimmt ab, sowie die Gärung ihr Maximum erreicht hat, und die Weinsäure wird nach und nach in ein optisch inaktives Prod. verwandelt. Der Absatz erscheint u. Mkr. als kleine Stengel oder Granulationen, welche zu unregelmäßigen Massen rosenkranzartig vereinigt sind, und bedingt nach dem Waschen mit W. in einer Lsg. des NH_4-Salzes schon nach einigen Stunden Gärung. PASTEUR (*Compt. rend.* **46**, 615; *Instit.* **26**, 109; *J. prakt. Chem.* **73**, 457; *J. B.* **1858**, 248). Eine verd. Lsg., mit geringen Mengen von K_3PO_4, $MgSO_4$ und $CaCl_2$ versetzt, bildet ein treffliches Medium zur Züchtung von Bakterien. Läßt man die mit einem Tröpfchen einer faulenden Fl. versetzte Lsg. bei 30° bis 35° stehen, so wimmelt sie nach wenigen Tagen von Bakterien. Die Weinsäure wird zers. und geht in Bernsteinsäure über, neben Essigsäure und wahrscheinlich auch wenig Ameisensäure. F. KÖNIG (*Ber.* **14**, (1881) 211 u. 1717; **15**,

(1882) 172; *Gazz. chim. ital.* **11**, (1881) 80; *J. B.* **1881**, 1139; **1882**, 848). S. a. A. VIGNA (*Gazz. chim. ital.* **13**, 293; *Ber.* **16**, 1438; *J. B.* **1883**, 1500); F. HUEPPE (*Mitt. Kais. Gesundh.-Amt* **2**, 309; *C.-B.* **1884**, 315; *J. B.* **1884**, 1784); L. GRIMBERT u. L. FICQUET (*J. Pharm. Chim.* [6] **7**, 97; *C.-B.* **1898** I, 682). — Poröse Stoffe (Stroh, Papier, Kohle, S-Blumen usw.) bringen bei Zusatz des Salzes Traubenzucker-Lsg. zur Gärung. BRENDECKE (*Arch. Pharm.* [2] **40**, 10; **42**, 133; *Berz. J.-B.* **25**, (1846) 741; **26**, (1847) 728); LIEBIG (*Ann.* **65**, 350; *Pharm. C.-B.* **1848**, 857; *J. B.* **1847/48**, 467); DÖPPING u. STRUVE (*Bull. Acad. Pétersb.* **6**, 145; *J. prakt. Chem.* **41**, 255; *Pharm. C.-B.* **1847**, 713; *J. B.* **1847/48**, 473).

	Ber. von DUMAS u. PIRIA	DUMAS u. PIRIA	RAMMELSBERG
N	15.3		14.88
H	6.5	6.6	6.55
C	26.0	25.7	26.22
O	52.2		
$(NH_4)_2H_4C_4O_6$	100.0		

		DULK
NH_3	16.886	16.157
$H_6C_4O_6$	65.403	65.764
H_2O	17.711	18.079
$(NH_4)_2H_4C_4O_6$	100.000	100.000

β) *Saures.* $NH_4H_5C_4O_6$. — Die konz. wss. Lsg. von b, α) oder wss. NH_3 wird mit konz. wss. Weinsäure im Überschuß versetzt. Die Fällung ist so reichlich, daß die Fl. zu einem Brei von feinen Nadeln erstarrt. DUMAS u. PIRIA; DULK. — Darst. des bleifreien Salzes: L. DE KONINGH (*Chem. N.* **77**. 119; *C.-B.* **1898** I, 931).

Wasserhelle Kristalle. PREVOSTAYE; PASTEUR. Rhombisch bisphenoidisch; a : b : c = 0.6950 : 1 : 0.7172. Meist nach der a-Achse prismatisch verlängerte Kristalle von b{010} vorherrschend, c{001}, q{011}, u{021}, v{031}, an den Enden m{110}, o{111}, ω{1$\bar{1}$1}, letztere beiden Formen häufig ohne deutliche Verschiedenheit an den optisch aktiven Salzen, seltener r{101}, x{121} (rechts). (110) : (010) = *55° 12'; (011) : (010) = 54° 21'; (021) : (010) = 34° 53'; (111) : (010) = 63° 29'; (111) : (110) = 38° 31'; (101) : (001) = *45° 54'; (101) : (110) = 53° 52'; (101) : (011) = 55° 34'. Sehr vollkommen spaltbar nach c, vollkommen nach b u. q. B. GOSSNER (*Orig.-Mitt.*) bei P. GROTH (a. a. O., 321). Ältere Messungen: H. DE LA PROVOSTAYE; PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, (1853) 446); SCACCHI (*Atti Napoli* **2**, (1865)); v. KRAATZ-KOSCHLAU (*Z. Kryst.* **24**, (1893) 634). Die von RAMMELSBERG (*Handb.* **1882** II, 118) angeführte Messung einer Form wurde von ihm irrtümlich auf das saure Salz bezogen, gehört aber tatsächlich zu dem normalen Ammoniumtartrat. — Spez. Gew.: 1.680. H. SCHIFF (*Ann.* **112**, 89; *J. B.* **1859**, 16). — Negative Doppelbrechung; Achsenebene c{001}, 1. Mittellinie b-Achse. Lichtbrechung nach TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 1; *Pogg. Ergänz.* **6**, (1874) 553):

	α	β	γ	
Rot (C):	α = 1.5168	β = 1.5577	γ = 1.5861	
Gelb (D):	1.5188	1.5614	1.5910	2V = 79° 54'.
Grün (F):	1.5279	1.5689	1.6000	

Liefert beim Erhitzen auf ungefähr 200° neben anderen Prodd. H_2O, $(NH_4)_2CO_3$, $CH_3.CO_2NH_4$ und Formamid. LORIN (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, 368; *J. B.* **1870**, 784). — L. in 45.6 T. W. bei 15°. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, 437; *J. B.* **1853**, 418). — Drehungsvermögen: $[\rho]_D$: 25.65; $[M]_D$: 42.84; Q: 2.03. H. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1076; *J. B.* **1873**, 172). S. a. A. C. OUDEMANS JR. (*Ber.* **6**, 1166 u. 1447; *J. B.* **1873**, 173); H. LANDOLT (*Ber.* **6**, 1282; *J. B.* **1873**, 173). $[M]_D$: + 42.8°. A. ROSENHEIM u. H. ITZIG (*Ber.* **32**, (1899) 3424; *C.-B.* **1900** I, 171). Drehung in Glycerin: $[\alpha]_D^{20}$: 27.7° (c = 0.75); in Wasser: $[\alpha]_D^{20}$: 26° (c = 1.5). J. H. LONG (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 813; *C.-B.* **1902** I, 27). — Kryohydratische Untersuchungen: G. BRUNI u. F. FINZI (*Atti dei Linc.* **13**, II, 349; *C.-B.* **1904** II, 1585). — Verb. sich nach gleichen Äqu. mit dem optisch wirksamen sauren Ammoniummalat. PASTEUR (*Compt. rend.* **35**, 176; *Ann.* **84**, 157; *J. prakt. Chem.* **58**, 1; *Pharm. C.-B.* **1852**, 785; *J. B.* **1852**, 177). Läßt man solche Lsgg. in viel w. W. erkalten, so erscheinen zunächst Kristalle von $NH_4H_5C_4O_6$, dann Kristalle der Doppelverb., endlich schießt aus der Mutterlauge saures Ammoniummalat an. Wendet man ein Gemenge von 2 T. Malat auf 1 T. Tartrat an

so kristallisiert sogleich das Doppelsalz. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **38**, 460; *J. B.* **1853**, 417).

			DUMAS u. PIRIA			DULK
N	177.0	8.5		NH_3	10.786	10.678
H	112.5	5.4	5.6	H_2O	5.657	4.661
C	600	28.4	28.8	$H_6C_4O_6$	83.557	84.661
O	1200.0	57.4		$NH_4H_5C_4O_6$	100.000	100.000
$NH_4H_5C_4O_6$	2089.5	99.7				

c) *Ammonium-l-tartrate.* *Linksweinsaures Ammonium.* α) *Normales.* $(NH_4)_2H_4C_4O_6$. — 1. Entsteht wie Verb. b, α) [s. S. 785]. — 2. Bei der durch l. Eiweißkörper, Pflanzenauszüge, tierische Fll. oder den l. Teil von gewöhnlicher Bierhefe bewirkten Gärung von a, α). PASTEUR (*Compt. rend.* **46**, 615; *Instit.* **26**, 109; *J. prakt. Chem.* **73**, 457; *J. B.* **1858**, 248). — Kristallisiert in denselben Formen wie das d-Tartrat, zeigt aber Linkshemiedrie. Wird durch Zusatz von inaktivem, leichter von aktivem normalen Ammoniummalat in von den ersten verschiedene Säulen übergeführt, welche das Spiegelbild des d-Tartrate sind. — Die wss. Lsg. dreht genau so stark nach links wie die des d-Tartrats nach rechts. — Aus der mit NH_3 stark übersättigten Lsg. schießen bisweilen unregelmäßige Tetraeder an, die beim Herausnehmen aus der Mutterlauge im Innern durchsichtig werden. PASTEUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **24**, (1848) 442; **28**, (1850) 56; **42**, (1854) 418; *Compt. rend.* **28**, (1849) 477; **29**, (1849) 297). S. A. BIOT (*Compt. rend.* **29**, (1849) 433; *Ann. Chim. Phys.* [3] **28**, (1850) 99).

Gef. 26.3% C, 6.6 H (ber. 26.0, 6.5). PASTEUR.

β) *Saures.* $NH_4H_5C_4O_6$. — Verbindet sich nicht mit saurem Ammoniummalat. [Vgl. dagegen S. 787.] PASTEUR.

d) *Ammoniummesotartrat.* — Versetzt man die Säure in konz. Lsg. behutsam mit NH_3, so entsteht kein Nd. — $(NH_4)H_5C_4O_6$ bildet schöne flächenreiche Kristalle. V. DESSAIGNES (*Compt. rend.* **55**, 769; *Instit.* **30**, 382; *Répert. Chim. appl.* **5**, 41; *Ann. Suppl.* **2**, 242; *Z. Chem.* **1862**, 719; *J. B.* **1862**, 306; *J. prakt. Chem.* **89**, 312; *C.-B.* **1863**, 337).

e) *Saures Ammoniumtartrat mit Fluorwasserstoff.* $NH_4H_5C_4O_6,HFl$. — Man löst $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ unter Zusatz von wenig $(NH_4)_2CO_3$ (etwa 1/3 vom Tartrat) in 40%ig. w. HFl. Aus der ziemlich konz. Lsg. scheidet sich über P_2O_5 zunächst $(NH_4)_2SiFl_6$ (von dem Gehalte der HFl an H_2SiFl_6 herrührend) und dann, nachdem nochmals eingedampft worden ist, e) in gut ausgebildeten, farblosen, glänzenden, dickplattigen Kristallen, die bis 1/2 cm Durchmesser haben, aus. — Verwittert an der Luft und im Exsikkator nach wenigen Stunden. — Wl. in Wasser. R. F. WEINLAND u. W. STILLE (*Ann.* **328**, 152; *C.-B.* **1903** II, 987).

		WEINLAND u. STILLE			
	Berechnet		Gefunden		
NH_3	9.07	9.36	9.33		
Fl	10.1	9.4	9.0	8.5	9.3

B. *Hydroxylamintartrat.* $2NH_3O,H_6C_4O_6$.

Die Lsg. erstarrt beim Verdunsten über H_2SO_4 zu einer faserigen Kristallmasse, welche von einer roten Mutterlauge durch Abpressen zwischen Filtrierpapier zu befreien ist. — Die Kristalle lösen sich schwierig in 95%igem A., indem sie zuerst unter demselben schmelzen. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil in Öltropfen ab, die allmählich erstarren; ein anderer

Teil kristallisiert in sehr dünnen, perlmutterglänzenden Blättern. LOSSEN (*Ann. Suppl.* **6**, 233; *Z. Chem.* [2] **4**, 399; *J. B.* **1868**, 672; *C.-B.* **1869**, 353).

			LOSSEN
2N	28	12.96	13.60
12H	12	5.56	5.85
4C	48	22.22	22.68
8O	128	59.26	
$2NH_3OH_6C_4O_6$	216	100.00	

KOHLENSTOFF UND SCHWEFEL.

Übersicht über die in diesem Kapitel abgehandelten Verbindungen:

Spezialübersichten, soweit nötig, im Text.

I. Sulfosalze.

A. Sulfokarbonate im allgemeinen. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle, Trithiokarbonate.* a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Man bringt unter Luftabschluß wss. Lsgg. von Alkalisulfiden mit CS_2 bei 30° zusammen. Der CS_2 löst sich schnell mit brauner Färbung auf. BERZELIUS (*Gilb.* **48**, (1814) 177; *Schw.* **34**, (1822) 75; *Pogg.* **6**, (1826) 444). Man arbeitet in einem verschlossenen, mit Rührer versehenen Gefäße auf dem Wasserbade. Das Verf. eignet sich zur Verarbeitung von Melassekohle. C. VINCENT (*Compt. rend.* **84**, 701; *Dingl.* **226**, 433; *J. B.* **1877**, 1144; *Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 544; *Ber.* **14**, 1397; *J. B.* **1881**, 1271). — 2. Bei der Einw. von CS_2 auf alkoh. Lsgg. von KSH entsteht K_2CS_3 nach: $2KSH + CS_2 = K_2CS_3 + H_2S$. R. HOLMBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **71**, 294; **73**, 243; *C.-B.* **1905** I, 1228; **1906** I, 1538). S. a. BIJLMANN (*Studier over organ. Srovlforbindelser, Kopenhagen* **1904**. 31; *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1905**, 233). — In wss. Lsgg. von Metallhydrosulfiden und von Metallpentasulfiden löst sich CS_2 nicht auf. BERZELIUS. — 3. Wss. Alkalihydroxyde liefern mit CS_2 auch Sulfokarbonate, jedoch langsamer und im Gemenge mit Alkalikarbonaten. ZEISE (*Schw.* **41**, (1824) 171). Die gewöhnlich gegebene Gleichung: $3CS_2 + 6KOH = K_2CO_3 + 2K_2CS_3 + 3H_2O$ scheint nicht zutreffend zu sein. Wenigstens liegen die Verhältnisse bei $Ba(OH)_2$ etwas anders. Wss. $Ba(OH)_2$ wirkt auf CS_2 bei gewöhnlicher Temp. nur wenig ein; bei höherer erhält man einen weißen Nd. von $BaCO_3$ und eine schöne gelbe Fl., die sich jedoch bei längerem Erhitzen immer mehr entfärbt, während sich $BaCO_3$ vermehrt. Bei mehrstündigem Erhitzen in zugeschm. und mit einem indifferenten Gase gefüllten Röhren auf 100° wird schließlich der gesamte C des CS_2 als $BaCO_3$ abgeschieden, während in der fast kaum gefärbten Fl. $Ba(SH)_2$ gelöst ist. Die Zers. entspricht daher: $CS_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$. G. CHANCEL u. F. PARMENTIER (*Compt. rend.* **99**, 892; *J. B.* **1884**, 371). Mit wss. NH_3 erhält man ein Gemenge von $(NH_4)_2CS_3$ und NH_4SCN. ZEISE. Abdampfen der Lsgg. bei 40° ergibt die trockenen Salze. BERZELIUS. — 4. Na_2CS_3 wird am einfachsten durch Zers. von W. durch HgNa bei Ggw. von CS_2 erhalten,

wobei CO und H entweichen. $MgCS_3$ entsteht nach: $3CS_2 + H_2O + 2Mg = 2MgCS_3 + CO + H_2$, wenn über ein Pt-Blech gewickeltes Mg-Band in einer Flasche halb mit CS_2, halb mit W. übergossen wird. Nach wenigen Stunden erhält das W. eine gelbliche und nach 2 bis 3 Tagen eine rotgelbe Färbung. Die B. von $MgCS_3$ geht auch ohne Pt, dann aber langsamer vor sich. J. TAYLOR (*Chem. N.* **45**, 125; *J. B.* **1882**, 254). — 5. Bei der Einw. von CS_2 auf stark ammoniakalische Lsgg. von Schwermetallsalzen bilden sich Sulfokarbonat-Verbb. wie $ZnCS_3,2NH_3$ (s. ds. Handb. IV, **1**, 76, 688); $Fe_2C_2S_7,6NH_3,2H_2O$ (s. ds. Handb. IV, **2**); $NiCS_3,3NH_3$ (s. ds. Handb. V, **1**, 115); NH_4CuCS_3 (s. ds. Hdb. V, **1**, 1024); $KCuCS_3$ (s. ds. Handb. V, **1**, 1108); $PtCS_3, 2NH_3,H_2O$ (s. ds. Handb. V, **3**). O. F. WIEDE u. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **11**, 379; *C.-B.* **1896** I, 889); K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **14**, 262; *C.-B.* **1897** I, 1044); K. A. HOFMANN u. F. HÖCHTLEN (*Ber.* **36**, 1146; *C.-B.* **1903** I, 1176). — 6. Aus Alkalihydroxyden oder -karbonaten (mit diesen unter Entw. von CO_2), BERZELIUS, aus den Salzen schwacher Säuren durch Einw. von H_2CS_3. J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 273; *J. Soc. Chem.* **89**, (1906) 1812; *C.-B.* **1907** I, 539). — 7. Man fällt Schwermetallsalz-Lsgg. durch wss. Lsgg. von $(NH_4)_2CS_3$ oder K_2CS_3. Auch verwandelt sich CuO mit einer wss. Lsg. von $CaCS_3$ unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$ in $CuCS_3$. BERZELIUS. — Bericht über die Darst.: F. SESTINI (*Gazz. chim. ital.* **12**, 476; *J. B.* **1882**, 1231).

b) *Eigenschaften.* — Die trockenen Verbb. sind rotgelb, braungelb, braun oder schwarz. Die ll. Salze schmecken zuerst kühlend und pfefferartig, dann hepatisch. BERZELIUS. — Sowohl an der Luft als auch in der Luftleere sehr unbeständig. Einige zers. sich in CS_2 und Metallsulfid, andere geben unter ähnlichen Bedingungen basische Verbb. J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN. — $BaCS_3$ ist von den Leichtmetallsalzen das beständigste und am leichtesten zu handhaben. R. HOLMBERG. — Die Verbb. der Alkali-, Erdalkali- und einiger Erdmetalle lösen sich in Wasser. BERZELIUS. $CaCS_3$ und $SrCS_3$ sind sll. R. HOLMBERG. Die nicht für sich in W. l. Verbb. lösen sich bei Ggw. von Alkali. — Die wss. Lsgg. sind gelb, halten sich in konz. Zustande an der Luft; in verd. verwandeln sie sich schnell, unter Abscheidung von S, in Karbonate. BERZELIUS.

Beim Erhitzen unter Luftabschluß zerfällt K_2CS_3 in K_2S_3 und C; die Verbb. des Ba, Na und Ca und die der Schwermetalle entwickeln bei gewöhnlicher oder bei höherer Temp. CS_2 und hinterlassen das Metallsulfid. Ist noch W. zugegen, so entstehen beim Erhitzen verschiedene Prodd., wie CO_2, SO_2, S und H_2S. Die Lsgg. der Alkali-Verbb. zerfallen beim Kochen in Alkalikarbonat und Schwefelwasserstoff. BERZELIUS. Die Salze zers. sich im wasserfreien Zustande bei mäßiger Wärme in X_2S und CS_2, einige (wie das Pt-, $Cu^{\cdot\cdot}$-, Pb- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salz) sogar quantitativ. Wasserhaltige Alkali- und Erdalkalisulfokarbonate geben, trocken oder auch in wss. Lsg. erhitzt, Karbonat und H_2S nach: $X_2CS_3 + 3H_2O = X_2CO_3 + 3H_2S$. Diese Rk. ist aber von den äußeren Bedingungen in hohem Grade abhängig. Die Alkalisalze zers. sich in einem inerten Gase (wie z. B. in N) wie die anderen Sulfokarbonate nach: $X_2CS_3 = X_2S + CS_2$, und erst sekundär tritt Hydrolyse nach: $X_2S + 2H_2O = 2XOH + H_2S$ ein. Dasselbe ist beim Erhitzen in CO_2 der Fall. In Luft oder O zers. sich die Lsgg. in der Wärme in Thiosulfat, Karbonat, CS_2 und H_2S nach: $2K_2CS_3 + 2H_2O + 4O = K_2S_2O_3 + K_2CO_3 + CS_2 + 2H_2S$. Bei Einw. von Sonnenlicht in Ggw. von Luft erleiden die Alkalisalz-Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. weit schneller die beim Kochen ohne Belichtung eintretenden Veränderungen. Dagegen bleiben in der Luftleere bei Sonnenbestrahlung die

Lsgg. praktisch unverändert, indem sich das Gleichgew.: $K_2CS_3 \rightleftarrows K_2S + CS_2$ einstellt. Entfernt man aber die Rk.-Prodd. bei Belichtung in der Luftleere durch Zusatz von $Pb(CH_3.CO_2)_2$-Kristallen und kleinen Mengen Öl, so verläuft die Rk. wie in N und beim Kochen, und zwar lassen sich die beiden Phasen (s. o.) nachweisen. N. TARUGI u. A. MAGRI (*Gazz. chim. ital.* **39** I, 405; *C.-B.* **1909** II, 188).

Vermischt man die wss. Lsgg. mit nicht zuviel HCl, so entsteht eine gelbe Milch, aus der sich nach und nach die freie Säure absetzt. BERZELIUS. Tropft man die Lsg. des Ca-Salzes unter starker Kühlung in konz. HCl, so erhält man die freie Säure. J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN. Diese ist ein rotbraunes, durchsichtiges, schweres, eigentümlich riechendes, BERZELIUS, schweres, rotes, stechend riechendes Öl, das in fl. Luft erstarrt, wahrscheinlich noch S gel. enthält, J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN, und sich in überschüssiger HCl oder H_2SO_4, BERZELIUS, in A., Ae., $CHCl_3$, NH_3 und Toluol löst. Es wird von W. in H_2S, CS_2 und S zers. und siedet bei ungefähr 50° unter Zers. in S, H_2S und CS_2. J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN. — Die Salze werden in Berührung mit rohem oder gebranntem $CaSO_4$, Guano und ähnlichen Düngemitteln sehr schnell unter Entw. von H_2S und CS_2 zers. A. MERMET (*Bull. soc. chim.* [2] **26**, 120; *J. B.* **1876**, 215). — Die Lsgg. der Alkalisalze scheiden aus Zinksalz-Lsgg. einen gelbweißen, aus Cd-Salz-Lsgg. einen citronengelben Nd. aus. BERZELIUS. — Die l. Salze färben ammoniakalische Nickelsalz-Lsgg. intensiv rot. C. D. BRAUN (*Z. anal. Chem.* **7**, 345; *J. B.* **1868**, 876); A. MERMET (*Compt. rend.* **81**, 344; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, 433; *J. B.* **1875**, 944). — Die wss. Lsgg. der Alkalisalze scheiden aus Lsgg. des Pb einen roten Nd., des $Cu^{\cdot\cdot}$ einen braunen, des $Hg^{\cdot\cdot}$ einen gelben (diese beiden Ndd. schwärzen sich in einigen Stunden unter Entw. von H_2S und B. von Metallsulfid), des Ag bei Verdünnung einen gelben, bald in braun und schwarz übergehenden und bei Konz. einen schwarzen Nd. aus. ZEISE. Einw. auf $C_6H_5.NH_2$ und auf $C_6H_5.COCl$: N. TARUGI u. A. MAGRI.

c) *Verwendung.* — In der analytischen Chemie: H. HAGER (*Pharm. C.-H.* **26**, 416 u. 429; *Ber.* **19**, *Ref.* 176 u. 177; *J. B.* **1886**, 1890). S. a. S. 793 u. 794. — Zur Vertilgung der Reblaus: P. THENARD (*Compt. rend.* **79**, 673; *J. B.* **1874**, 550); J. MAISTRE (*Compt. rend.* **84**, 117; *J. B.* **1877**, 1181); DE GEORGES (*Compt. rend.* **84**, 1368; *J. B.* **1877**, 1181); A. MARES (*Compt. rend.* **84**, 1440; *J. B.* **1877**, 1181); F. SESTINI (*Gazz. chim. ital.* **12**, 476; *J. B.* **1882**, 1230). S. dagegen A. MERMET (*Bull. soc. chim.* [2] **26**, 120; *J. B.* **1876**, 215).

d) *Nachweis und Bestimmung.* α) *Nachweis.* — 1. Mit Ni-Salz in NH_3: A. MERMET (*Compt. rend.* **81**, 344; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, 433; *J. B.* **1875**, 944). — 2. Im Gaswasser: S. DYSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, 229; *Dingl.* **251**, 457; *J. B.* **1884**, 1811).

β) *Bestimmung.* 1. *Allgemeines.* — DELACHANAL u. MERMET (*Compt. rend.* **81**, 92; *Bull. soc. chim.* [2] **24**, 127; *Ber.* **8**, 1192; *J. B.* **1875**, 943); DAVID u. ROMMIER (*Compt. rend.* **81**, 156; *Ber.* **8**, 1194; *J. B.* **1875**, 944); C. VINCENT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **22**, 544; *Ber.* **14**, 1397; *J. B.* **1881**, 1271); E. LOMBARD DE BOUQUET (*Monit. scient.* [3] **12**, 994; *J. B.* **1882**, 1281); A. GÉLIS u. THEMMERET-GÉLIS (*Compt. rend.* **95**, 967; *J. B.* **1882**, 1282); A MÜNTZ (*Compt. rend.* **96**, 1430; *Monit. scient.* [3] **13**, 650; *J. B.* **1883**, 1556); E. FALLIÈRES (*Compt. rend.* **96**, 1799; *J. B.* **1883**, 1556; *Ann. Chim. Phys.* [6] **2**, 134; *J. B.* **1884**, 1589); G. DANNECY (*Z. anal. Chem.* **22**, 290; *J. B.* **1883**, 1556); O. HEHNER u. H. S. CARPENTER (*Analyst* **8**, 37; *Monit. scient.* [3] **13**, 909; *Ber.* **16**, 975; *J. B.* **1883**, 1557). — 2. *In Abfallprodukten*: B. DELACHANAL u. A. MERMET (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12**, 88; *J. B.* **1877**, 1048). — 3. *Sulfokarbometer*: GÉLIS (*Monit. scient.* [3] **13**, 869; *J. B.* **1883**, 1660).

B. Ammoniumsulfokarbonat. $(NH_4)_2CS_3$. *Schwefelkohlenstoff-Schwefelammonium; Ammoniumtrithiokarbonat. Rotwerdendes Salz von* ZEISE. a) *Bildung.* — 1. Aus der freien Säure und fl. NH_3. J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 273; *J. Chem. Soc.* **89**, (1906) 1812; *C.-B.* **1907** I, 539). — 2. Bei der Einw. von CS_2 auf alkoh. NH_3. CS_2 löst sich reichlich in mit NH_3

gesättigtem abs. A. Die Lsg. reagiert auch bei einem großen Überschusse an CS_2 alkal.; sie wird (auch bei Luftabschluß) schnell gelb und braun und riecht dann nach H_2S. Nach 10 bis 30 Minuten setzt sie gelbe, federförmige Kristalle von $(NH_4)_2CS_3$ ab, hierauf glänzende Kristalle von Sulfocarbamat [s. S. 793], während sich die ersteren vermindern. ZEISE *Schw.* **41**, (1824) 98; *Berz. J. B.* **4**, (1825) 96). Bei gewissen Mischungsverhältnissen kristallisiert nur Sulfocarbamat [s. S. 793]. E. MULDER (*J. prakt. Chem.* **101**, 401; **103**, 398; *J. B.* **1867**, 398; **1868**, 649). Die übrige alkoh. Fl. enthält noch viel Sulfokarbamat und $(NH_4)_2S_x$ gelöst, welches bei der Dest. und an der Luft in verdampfendes $(NH_4)_2S$ und in auskristallisierenden S zerfällt, während eine Lsg. von NH_4SCN zurückbleibt. ZEISE. Somit werden bei der Einw. von alkoh. NH_3 auf CS_2 gebildet: NH_4SCN, $(NH_4)_2CS_3$ und $(NH_4)CS_2(NH_2)$. Diese Prodd. entstehen gleichzeitig; die beiden ersteren besonders in w. konz. Lsg. und bei Überschuß von NH_3; letzteres, falls der abs. A. weniger NH_3 enthält, ein Überschuß von CS_2 vorhanden ist und die Temp. 10° bis 15° beträgt. DEBUS (*Ann.* **73**, (1850) 26; *Pharm. C.-B.* **1850**, 113; *J. B.* **1849**, 350). Beim Schütteln von CS_2 mit konz. alkoh. NH_3 entsteht ein hellgelber kristallinischer Nd., der aber nicht $(NH_4)_2CS_3$ ist. J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN. — 3. Neben NH_4SCN bei der Einw. von CS_2 auf wss. NH_3. ZEISE (*Schw.* **41**, (1824) 171). — 4. Durch Einleiten von NH_3-Gas verwandelt sich CS_2 unter langsamer Absorption in ein schwach gelb gefärbtes, im trockenen Zustande sublimierbares, nicht kristallinisches Pulver, welches begierig W. anzieht, indem es sich erst pomeranzengelb (von $(NH_4)_2CS_3$ herrührend), dann zitronengelb färbt und dabei in NH_3, H_2S und CO_2 verwandelt. BERZELIUS u. MARCET. — 5. Bei der Einw. von CS_2 auf wss. $(NH_4)_2S$. A. GÉLIS (*J. Pharm.* [3] **39**, 95; *Répert. Chim. appl.* **3**, 146; *J. B.* **1861**, 340). — 6. Beim Erhitzen von NH_4SCN [s. dieses]. J. VOLHARD (*Ber.* **7**, 97; *J. prakt. Chem.* [2] **9**, 10; *N. Repert.* **23**, 148; *J. B.* **1874**, 815); G. DELITSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, 1; *J. B.* **1874**, 816). — 7. Bleibt neben sehr wenig S beim Erhitzen von Sulfocarbamindisulfid zurück. ZEISE (*Schw.* **41**, (1824) 185 u. 195; *Ann.* **47**, (1843) 36; **48**, (1843) 95; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 382; **30**, (1843) 292).

b) *Darstellung.* — 1. Man behandelt die freie Säure mit fl. NH_3. J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN. — 2. Man mischt 10 T. mit trockenem NH_3 gesättigten abs. A. mit 1 T. CS_2, setzt das Gemisch, wenn es braungelb geworden ist, in Eiswasser, gießt nach einer Stunde die Mutterlauge von den Kristallen ab, da sich sonst Sulfocarbamat [s. S. 793] beimengen würde, wäscht sie einige Male mit k. A., dann mit Ae., preßt sie ab und bewahrt sie unter Luftabschluß auf. ZEISE. — 3. Man läßt CS_2, gesättigtes $(NH_4)_2S$ und NH_3 unter Zusatz von etwas fettem Öl (2% bis 3% des CS_2) aufeinander wirken. Das Öl bildet mit dem NH_3 eine Emulsion, in der sich die Fll. leichter mischen. A. GÉLIS.

c) *Eigenschaften.* — Blaßgelbe Kristalle, ZEISE; gelber Nd. J. GUINEVERE O'DONOGHUE u. Z. KAHAN. — Verdampft an der Luft in einigen Tagen vollständig. — Läßt sich bei Abschluß von Feuchtigkeit größtenteils unverändert sublimieren, doch scheint sich dabei etwas $(NH_4)_2S$ zu bilden. — Das mit A. befeuchtete Salz wird an der Luft augenblicklich dunkler gelb und in wenigen Sekunden rot; das mit Ae. gewaschene und gut abgepreßte behält seine gelbe Farbe an der Luft 5 Minuten, in verschlossenen Gefäßen länger. — Wird an der Luft feucht und löst sich schnell und reichlich in W. Der achtfachen Menge W. erteilt es eine rote, einer größeren Menge eine braune oder gelbe Farbe. Die wss. Lsg. hält sich in verschlossenen Gefäßen lange, wird aber rotbraun; an der Luft entfärbt sie sich und scheidet einen grauen, kohlehaltigen Nd. aus, ohne daß sich HSCN bildet. ZEISE. Brechungsindices der Lsg. in 35.47 Äqu. H_2O, D. 1.065: A: 1.3918; D: 1.3988. J. H. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 101 u. 147; *Chem. N.* **21**, 114 u. 173; *J. B.* **1870**, 168). — Die Lsg. zerfällt bei 90° bis 100° in NH_4SCN und H_2S. A. GÉLIS. — Löst sich wenig in A.,

noch weniger in Ae. In verschlossenen Gefäßen mit A. hingestellt, zersetzt es sich nach: $(NH_4)_2CS_3 = (NH_4)CS_2(NH_2) + H_2S$. — Destilliert man mit wss. KOH bis zur Trockne, so erhält man einen Rückstand von KSCN. — HCl und H_2SO_4 entfärben die rote wss. Lsg. des Salzes und scheiden die freie Säure [s. S. 791] aus; so wirken auch mäßig verd. Säuren auf das trockene Salz. ZEISE.

d) *Verwendung.* — In der analytischen Chemie: H. HAGER (*Pharm. C.-H.* **26**, 416 u. 429; *Ber.* **19**, *Ref.* 176 u. 177: *J. B.* **1886**, 1890); J. A. PALMER (*Z. anal. Chem.* **1**. (1887) 361; *C.-B.* **1888**, 196; *J. B.* **1888**, 2516); H. SIEMSSEN (*Pharm. Ztg.* **47**, 492; *C.-B.* **1902** II, 299). S. a. S. 791 u. 794.

C. Ammoniumsulfocarbamat. $(NH_4)CS_2(NH_2)$. — *Hydrothionsaures Ammoniak; Hydrothioncyanammonium; Ammoniumdithiocarbamat.* — a) *Bildung und Darstellung.* — 1. Bei der Einw. von CS_2 auf alkoh. NH_3 [s. S. 792]. — α) Man sättigt abs. A. bei 10° bis 12° völlig mit trockenem NH_3, mischt in einem weitmündigen Glase 100 T. dieser Fl. mit 16 T. CS_2, der in 40 T. abs. A. gelöst ist, verschließt das Glas sogleich luftdicht, schüttelt und überläßt es bei 15° 1/4 Stunde lang sich selbst. Aus der sich braun färbenden Fl. kristallisiert anfangs $(NH_4)_2CS_3$ [s. S. 792], dann, nach 1/2 Stunde, immer mehr Sulfocarbamat. Bei zu starkem Abkühlen entsteht mehr $(NH_4)_2CS_3$. 1 1/2 Stunde nach dem Mischen gießt man die Fl. durch ein mit A. getränktes Filter in ein anderes ähnliches Glas, verschließt es schnell und genau und läßt es zuerst bei + 15°, dann bei + 8° bis 0° stehen. In 24 Stunden ist das Sulfocarbamat zum größten Teile auskristallisiert. Man gießt daher die Fl. nach 30 bis 48 Stunden ab, wäscht das Salz einige Male mit sehr wenig eiskaltem A. (dann noch mit Ae., BERZELIUS), bis sich dieser nicht mehr bedeutend färbt und preßt es zwischen Filtrierpapier ab. Soll es sich beim Aufbewahren halten, so muß es noch in der Luftleere über $CaCl_2$ getrocknet werden. Enthält es etwas $(NH_4)_2CS_3$, so setzt man es einige Augenblicke der Luft aus, wobei dieses verdampft, z. T. zerfließt und sich in das untergelegte Filtrierpapier einzieht. Löst es sich in W. mit Trübung, so enthält es CS_2. Gibt es mit Bleisalz-Lsgg. statt eines weißen einen roten Nd., so enthält es $(NH_4)_2CS_3$; rötet die über dem Nd. befindliche Fl. gleich nach dessen B. Ferrisalz-Lsg., so enthält es NH_4SCN. ZEISE (*Schw.* **41**, (1824) 100 u. 170; *Ann.* **48**, (1843) 95; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 292). Um günstige Ausbeuten zu erhalten, arbeite man bei 10° bis 15°, in nicht zu konz. Lsg. und mit CS_2 im Überschusse. DEBUS (*Ann.* **73**, (1850) 26; *Pharm. C.-B.* **1850**, 113; *J. B.* **1849**, 350). — β) Man leitet das aus 150 T. NH_4Cl und 300 T. CaO entwickelte NH_3 in 600 T. 95%ig. A. ein, fügt 96 T. CS_2 hinzu und läßt bei ungefähr 30° auskristallisieren. So werden keine Kristalle von $(NH_4)_2CS_3$ erhalten. E. MULDER (*J. prakt. Chem.* **101**, 401; **103**, 178; *J. B.* **1867**, 398; **1868**, 649; *Ann.* **168**. 232; *C.-B.* **1873**, 621; *J. B.* **1873**, 462). — γ) Man gießt 50 g 10%ig. alkoh. NH_3, die mit 50 g 96%ig. A. verd. sind, mit 12 g CS_2 zusammen und überläßt das Gemisch 8 bis 10 Stunden der Kristallisation. Ausbeute 55% der ber. Menge. M. FREUND u. G. BACHRACH (*Ann.* **285**, 201; *C.-B.* **1895** I, 1058). — 2. Die freie Säure scheidet beim Erhitzen unter Entw. von CS_2 die Verb. C) ab nach: $HCS_2(NH_2) = NH_3 + CS_2$ und: $HCS_2(NH_2) + NH_3 = (NH_4)CS_2(NH_2)$. E. MULDER. — 3. Man erhitzt in einem etwa 70 cm langen Einschmelzrohre von etwa 2 cm Durchmesser 6 g reinen CS_2 und 8 g Ammoniumkarbonat 6 Stunden lang auf 100° bis 110°: $CS_2 + (NH_4)_2CO_3 = H_2O + CO_2 + (NH_4)CS_2(NH_2)$. G. INGHILLERI (*Gazz. chim. ital.* **39** I, 634; *C.-B.* **1909** II, 904).

b) *Eigenschaften.* — Große glänzende, bald mehr zitronen-, bald mehr pomeranzengelb gefärbte Kristalle. ZEISE. Lange, dünne, zitronengelbe Prismen. DEBUS. Wird bei Anwendung von 95%ig. A. weniger gefärbt, mit 85%ig. A. in farblosen Nadeln erhalten. E. MULDER. — In frischem Zustande ge-

ruchlos; riecht nach dem Stehen an der Luft nach H_2S und NH_3. Zeise. Riecht schwach nach $(NH_4)_2S$. Debus. — Schm. beim Erhitzen unter Aufbrausen, wird weiß, entwickelt bei 150° viel H_2S, wahrscheinlich mit Cyan und N gemengt, CS_2, $(NH_4)_2CS_3$ und bildet weiße Nadeln, die NH_4SCN zu sein scheinen; wird bei 200° immer mehr braun und dickflüssig, entwickelt immer weniger von den genannten Stoffen, und wird endlich fest und in eine braune [mellonartige, Gmelin] M. verwandelt. Zeise. — Wird durch Cl oder $FeCl_3$ in Sulfocarbamindisulfid verwandelt. Zeise; M. Freund u. G. Bachrach. — Wird an der Luft feucht. Zeise. Die Kristalle zerfließen an feuchter Luft zu einer trüben Fl., welche fast ganz aus NH_4SCN zu bestehen scheint. Debus. — Zerfällt beim Aufbewahren in nicht trockenem Zustande nach einigen Wochen bei Luftabschluß in H_2S und NH_4SCN, bei Luftzutritt in S, H_2O und NH_4SCN; ebenso verhält sich die wss. Lsg. bei Luftzutritt. Zeise. — Löst sich ziemlich reichlich in W. zu einer gelblichen, bei größerer Verd. farblosen Flüssigkeit. Zeise. Ll. in H_2O. Debus; Mulder. — Brechungsindices der Lsg. in 18.71 Äqu. W., D. 1.091, bei 10°: A: 1.4171; D: 1.4254. J. H. Gladstone (*J. Chem. Soc.* [2] **8**, 101 u. 147; *Chem. N.* **21**, 114 u. 173; *J. B.* **1870**, 168). — Übergießt man die Kristalle mit nur wenig verd. H_2SO_4, so scheidet sich eine weiße talgartige M. ab, welche sich nicht in W. löst, sich aber mit ihm nach einiger Zeit zersetzt. Mischt man H_2SO_4 oder HCl, die mit der achtfachen Menge W. verdünnt ist, mit dem in 12 T. W. gelösten Salze, so zeigt sich in dem anfangs klaren Gemische nach einigen Minuten eine von unten nach oben sich verbreitende Trübung, welche bei weiterem Zusatz von W. verschwindet, nach einiger Zeit wieder erscheint usf. bis zu starker Verd.; je größer die Verd. aber wird, um so länger dauert es, bis sich die Trübung einstellt. Läßt man hierauf die Fl. 12 Stunden gut verschlossen stehen, so setzt sich CS_2 ab, und die Fl. enthält ein NH_4-Salz und wahrscheinlich auch HCN. Zeise. — Wird die konz. Lsg. unter 10° abgekühlt, so wird durch allmählichen Zusatz von HCl die freie Säure kristallinisch, bisweilen in farblosen Nadeln erhalten, die bei Blutwärme schm. und zersetzt werden, sauer reagieren und sich sehr leicht in W. lösen. Durch Erhitzen der wss., durch Stehen oder Erwärmen der alkoh. Lsg. wird das NH_4-Salz zurückgebildet, während CS_2 entwickelt wird; beim Eindampfen der wss. Lsg. entstehen H_2S und NH_4SCN. E. Mulder. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit KOH in KSCN, KSH, NH_3 und Wasser. Debus. — Läßt sich durch HgO sehr leicht entschwefeln. A. Fleischer (*Ber.* **9**, 991; *J. B.* **1876**, 309). — Die Lsg. bildet mit einer wss. Lsg. von Cersulfat farblose Nadeln, welche kein Ce enthalten, mit $Cr_2(SO_4)_3$ ebenfalls farblose, aber Cr und S enthaltende Nadeln; sie färbt Urannitrat ohne Fällung blutrot, scheidet aus Lsgg. von As_2O_3, $SbCl_5$, $SnCl_2$ und $Bi(NO_3)_3$ einen weißen, gelbweißen oder gelben, von $NiSO_4$ einen gelbgrünen, von H_2PtCl_6 einen braunen Nd. ab, erzeugt in Lsgg. von $HgCl_2$ einen weißen, vielleicht HgCl enthaltenden Nd. Debus. — Unl. in Steinöl; löst sich sehr langsam in k., schneller in w. Alkohol, Zeise; in A. schwieriger als in H_2O, Debus; unl. in Alkohol. Mulder. Scheidet in alkoh. Lsg. 1 At. S aus, der in Kristallen anschießt. A. Fleischer. — Beim Erhitzen der alkoh. Lsg. erfolgt B. von $(NH_4)_2CS_3$, $(NH_4)_2S_2O_3$ und NH_4SCN, Abscheidung von S usw. Zeise. — Einw. auf Aldehyde und Ketone: E. Mulder.

c) *Verwendung.* — In der analytischen Chemie: J. Klein (*Repert. anal. Chem.* **1887**, 629 u. 645; *J. B.* **1887**, 2393). S. a. S. 791 u. 793.

D. Sogenanntes Ammoniumkohlensesquisulfid. — Wird H_2CS_3 in $(NH_4)_2S$ gelöst, die Fl. mit HCl gefällt und der Nd. mit wss. NH_3 digeriert, so erhält man eine rote Lsg. dieses Salzes, die sich beim Stehen oder Abdampfen zersetzt. O. Löw (*Z. Chem.* [2] **2**, 173; *Chem. N.* **13**, 229; *J. B.* **1866**, 119).

II. Rhodanide.

A. Rhodanide im allgemeinen. a) *Vorkommen.* — Im Speichel. Gmelin (*Handb. organ. Chem., 4. Aufl., Heidelberg* **1848**, I, 455); Ure (*N. Quart. J. Sc.* **7**, (1830) 60; *Br. Arch.* **37**, (1831) 101); J. Munk (*Z. anal. Chem.* **17**, 119; *J. B.* **1878**, 1091); A. Mayer (*Arch. klin. Med.* **79**, 209; *C.-B.* **1904** I, 824); E. Pollacci (*Études Originales, Ist. Chim., Farm. e Tossicol., Pavia* **1904**; *C.-B.* **1904** I, 1070); D. H. de Souza (*J. Physiol.* **35**, 332; *C.-B.* **1907** I, 1443). Weitere Literatur s. S. 802. — Im Nasen- und Konjunktivalsekret. O. Muck (*Münch. med. Wchschr.* **47**, 1168; *C.-B.* **1900** II, 1157). — Im Magensafte. G. Kelling (*Z. physiol. Chem.* **18**, (1893) 397; *C.-B.* **1894** I, 303); M. Nencki (*Ber.* **28**, 1318; *C.-B.* **1895** II, 144); A. Wróblewski (*Ber.* **28**, 1719; *C.-B.* **1895** II, 497). — Im Harn. R. Gscheidlen (*Arch. Physiol.* **14**, 401; *C.-B.* **1877**, 88; *J. B.* **1877**, 1001); J. Munk (*Ber.* **9**, 1799; *J. B.* **1876**, 932; *Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 509; *J. B.* **1878**, 1001). — In der rohen Sodalauge. R. Nietzki (*Arch. Pharm.* [3] **9**, 41; *J. B.* **1876**, 318). — In der Rohpottasche aus Zuckerrüben und Wollschweiß. G. Lacombe (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **22**, 1215; *C.-B.* **1905** II, 924).

b) *Bildung.* — 1. KSCN wird gebildet bei schwachem Glühen von KCN oder $K_4Fe(CN)_6$ mit S oder beim Kochen von wss. KCN mit Schwefel. Porret (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Schw.* **17**, (1816) 258; *Gilb.* **53**, (1816) 184; *Ann. Phil.* **13**, (1819) 356). — 2. KSCN entsteht beim Glühen von N enthaltender Kohle mit K_2CO_3 und S oder mit K_2SO_4. Porret. Beim Überleiten von N über ein glühendes Gemenge von K_2SO_4-haltigem K_2CO_3 und Zuckerkohle bildet sich KSCN in Spuren. Erdmann u. Marchand (*J. prakt. Chem.* **26**, (1842) 414). Die Rk. wird weit empfindlicher, wenn man statt des wenig reaktionsfähigen N seine Verbb. und statt des unreinen K_2CO_3 Kaliumpolysulfid anwendet. Erhitzt man eine N-haltige organische Substanz mit der doppelten Menge von Kaliumpolysulfid im Kugelröhrchen oder Porzellantiegel zur Rotglut, so bilden sich größere Mengen von KSCN. Ist die Substanz sehr flüchtig, so leitet man den Dampf über schwach rotglühendes Polysulfid. Im einseitig geschlossenen Rohre so erhitzt, gaben die Rhodan-Rk.: 1. Aliphatische Verbb.: NH_4-Salze, Säureamide, -nitrile; 2. Aromatische Verbb.: Nitro- und Amidokohlenwasserstoffe, Nitrophenole, N-haltige Alkohole, Säureamide, Alkaloide, Basen ($C_6H_5.NH.NH_2$), Azokörper, Diazoamido-Verbb., Albuminate, Blutkohle; nach Überleiten ihrer Dämpfe: NH_4-Salze, Amine, Nitrile, Amidosäuren, Saccharin, Aldehyde. 3. Anorganische Stoffe: Ammoniumphosphat, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3 und ein Gemenge von N_2O_3 und CO_2. Es scheint, daß die Überführung des N in Rhodan als eine allgemeine Rk. N-haltiger Stoffe aufzufassen ist. Aus $CO(NH_2)_2$ werden rund 10% der ber. Menge an KSCN gebildet. H. Aufschläger (*Z. anal. Chem.* **35**, 314; *C.-B.* **1896** II, 347). — 3. Bei der Einw. einer Mischung von $(NH_4)_2SO_4$, S und Kohle auf schm. K_2S wird KSCN gebildet, während $(NH_4)_2S$ und H_2S im einem solchen Verhältnisse entweichen, daß die Hälfte des N von $(NH_4)_2SO_4$ in die Cyan-Verb. eingeht. H. Fleck (*Polyt. C.-B.* **1863**, 717; *Dingl.* **169**, 209; *C.-B.* **1863**, 966; *J. B.* **1863**, 747). — 4. Cyan wird von erhitztem K_2S zu KSCN aufgenommen. K_2S_5 reagiert unter Abscheidung von 3 At. S ebenso; auch in wss. Lsg. nach: $(CN)_2 + K_2S_5 = 2KSCN + 3S$. Bei Anwendung von K_2S scheidet sich kein S ab, dafür bildet sich auch KCN nach: $(CN)_2 + K_2S = KSCN + KCN$. Wöhler (*Pogg.* **3**, (1825) 181). Schon Gay-Lussac bermerkte, daß Cyan von erhitztem BaS ohne Abscheidung von S absorbiert wird und eine braune M. bildet, deren farblose Lsg. Ferrisalz-Lsgg. braun färbt. Gmelin. — 5. Die wss. Lsg. von $Hg(CN)_2$ zers. sich mit K_2S_3 nach: $Hg(CN)_2 + K_2S_3 = 2KSCN + HgS$. Ebenso verhält sich Berlinerblau bei längerem Kochen mit wss. Lsg. von K_2S_x. Porret. — 6. Die wss. Lsg. von K_2S_5 reagiert mit KCN nach: $2HCN + K_2S_5 = 2KSCN + K_2S + 2S$. Gmelin. — 7. Ein Gemisch von wss. KCN, H_2S und $FeCl_3$ gibt an der Luft $Fe(SCN)_3$. Pelouze (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 218). — 8. KSCN entsteht beim Erwärmen von KCN mit Thiosulfaten. H. v. Pechmann u. Ph. Manck (*Ber.* **28**, 2377; *C.-B.* **1895** II, 1042).

S. a. A. Gutmann (*Z. anal. Chem.* **46**, 485; *C.-B.* **1907** II, 1267). — 9. Beim Verreiben von KCN mit einer äquimolekularen Menge eines Thiosulfats zu einer breiartigen M. Es beginnt schon nach 20 Min. deutlich die B. von Rhodanid. Nach einer Woche ist nur noch eine geringe Menge Thiosulfat und gar kein Cyanid mehr nachzuweisen; es findet fast vollständig Rk. nach: $KCN + K_2S_2O_3 = KSCN + K_2SO_3$ statt. L. Dobbin (*Chem. N.* **77**, (1898) 131; *C.-B.* **1898** I, 918). — 10. Beim Zusammenschmelzen von KCN mit $Na_2S_2O_3$ tritt erst nach der Entwässerung des letzteren Rk. ein. Die M. bräunt sich, indem der größte Teil des Cyans in NaSCN übergeführt wird. Da sich anfangs etwas Cyan, zuletzt auch S verflüchtigt, so erhält man niemals die gesamte Menge Cyan in Form von NaSCN. Bei zu starkem Erhitzen kann ein Teil des letzteren zerfallen, bei zu schwachem Erhitzen $Na_2S_2O_3$ unzers. bleiben. $K_4Fe(CN)_6$ bildet beim Schmelzen mit entwässertem $Na_2S_2O_3$ eine schwarze M., die neben NaSCN Sulfate, Na_2S und FeS enthält. Bei zu hoher Temp. zers. sich das NaSCN, bei Überschuß von $Na_2S_2O_3$ entweicht S und bei unzureichender Menge entwickelt sich CO_2. $K_3Fe(CN)_6$ geht beim Erhitzen mit krist. $Na_2S_2O_3$ unter Entw. von SO_2 und Abscheidung von S in $K_4Fe(CN)_6$ über, das erst nach dem Entwässern in FeS und Rhodanid zerlegt wird. Berlinerblau, AgCN, $Ag_4Fe(CN)_6$ und $Cu_2Fe(CN)_6$ werden durch schm. $Na_2S_2O_3$ in analoger Weise zers. A. Froehde (*Pogg.* **119**, 317; *C.-B.* **1863**, 698; *Dingl.* **170**, 166; *J. B.* **1863**, 312). — 11. Bei der Einw. von KCN auf arylthiosulfosaure Salze nach: $RS_2O_2Me + KCN = RSO_2Me + KSCN$. A. Gutmann (*Ber.* **41**, 3351; *C.-B.* **1908** II, 1727). — 12. $K_4Fe(CN)_6$ wird bei längerem Kochen mit wss. Lsgg. von K_2S oder mit K_2CO_3 und S fast vollständig unter Abscheidung von FeS in KSCN verwandelt. Auch beim Kochen einer Lsg. von $K_3Fe(CN)_6$ mit einem Überschuß von $Na_2S_3O_3$ wird NaSCN gebildet. Löwe (*J. prakt. Chem.* **60**, 478; *J. B.* **1853**, 407; *Dingl.* **144**, 159; *J. B.* **1857**, 273). — 13. Beim Überleiten von CS_2-Dampf über mäßig erhitztes $NaNH_2$ nach: $NaNH_2 + CS_2 = NaSCN + H_2S$. Beilstein u. Geuther (*Ann.* **108**, 92; *J. B.* **1858**, 119). — 14. Beim Erhitzen von PN_2H mit S und Alkalikarbonaten auf Kirschrotglut. R. Vidal (*Monit. scient.* [4] **11**, II, 571; *C.-B.* **1897** II, 517). — 15. Sulfocarbamindisulfid löst sich in wss. oder alkoh. KOH beim Erwärmen unter B. von KSCN und unter Zurücklassung von K_2S, sowie beim Erwärmen mit PbO und W. unter B. von $Pb(SCN)_2$, PbS und Schwefel. Zeise (*Schw.* **41**, (1824) 185 u. 195; *Ann.* **47**, (1843) 36; **48**, (1843) 95; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 382; **30**, (1843) 292). — 16. Beim Erhitzen von Disulfocarbamaten mit wss. KOH entstehen Sulfid und Rhodanid. Zeise (*Schw.* **41**, (1824) 100 u. 170; *Ann.* **48**, (1843) 95; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 292); Debus (*Ann.* **73**, (1850) 26; *J. B.* **1849**, 350). — Umwandlung von Cyan-Verbb. in Rhodanide im Tierkörper: S. Lang (*Arch. exp. Path.* **34**, 247; **36**, 75; *C.-B.* **1894** II, 796; **1896** I, 276); W. Pascheles (*Arch. exp. Path.* **34**, 281; *C.-B.* **1894** II, 797).

c) *Darstellung.* — 1. Durch Neutralisation der gel. Säure mit l. Basen. Gmelin. — 2. Durch doppelte Umsetzung. Gmelin. — 3. Durch Kochen von l. Cyaniden mit S. Man muß die S-Blumen zur Entfernung von anhaftender Luft einige Minuten lang mit W. kochen und nach dem Erkalten die ber. Menge KCN hinzufügen. Zweckmäßiger noch ist es, die feuchten S-Blumen in Säckchen einzubinden und diese in die Fl. einzuhängen. Nach einigen Tagen ist die Rk. beendet. Dabei muß der Zutritt der Luft abgehalten werden, und das angewandte KCN muß frei von KOH sein, da sonst K_2S entsteht. W. Skey (*Chem. N.* **27**, 179; *Dingl.* **210**, 476; *J. B.* **1873**, 295).

4. Man läßt CS_2 auf NH_3 bei Ggw. eines fixen Alkalis oder Erdalkalis einwirken. D. F. Playfair (*Engl. P.* 7764 (1890); *J. Soc. Chem. Ind.* **10**,

(1891) 547; **11**, (1892) 14; *Ber.* **25**, (1892) *Ref.* 431; *C.-B.* **1891** II, 399; **1892** I, 526). Man erhitzt CS_2 und NH_3 mit $CaCl_2$-freiem Weldonschlamm in geschlossenen Gefäßen auf etwas über 100°, wobei sich $Mn(SCN)_2$, MnS und W. bilden. Durch Zusatz von CaO erhält man eine Lsg. von $Ca(SCN)_2$, die von den unl. Mn-Verbb. durch Filtration getrennt und eingedampft wird. Man kann daraus Alkalirhodanid darstellen oder $Al(SCN)_3$ gewinnen, indem man $Al_2(SO_4)_3$ zusetzt. J. J. Hood u. A. G. Salamon (*Engl. P.* 5354 (1891); *J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 816; *C.-B.* **1893** I, 190). Der Prozeß verläuft nach: $2CS_2 + 2NH_3 + MnO_2 + CaO = Ca(SCN)_2 + MnS + S + 3H_2O$. J. J. Hood u. A. G. Salamon (*D. R.-P.* 72644 (1892); *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 281; *C.-B.* **1894** I, 847). — Man kann das Oxydationsmittel auch fortlassen und CS_2 auf NH_3 nur bei Ggw. einer Base (wie CaO, $Ca(OH)_2$, CaS und dergl.) wirken lassen. British Cyanides Comp. Ltd. (*D. R.-P.* 81116 (1894); *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 667; *C.-B.* **1895** II, 272). — Man erhält $Ca(SCN)_2$ durch Digerieren von NH_3, $Ca(OH)_2$ und CS_2 in den durch: $2NH_3 + 2CS_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(SCN)_2 + Ca(SH)_2 + 4H_2O$ gegebenen Verhältnissen, wobei man aber $Ca(OH)_2$ und NH_3 in geringem Überschusse anwendet. Das NH_3 bringt man in 7% bis 15%iger wss. Lsg. in einen mit Rührer und Wassermantel versehenen Autoklaven; in den Mantel muß man auch k. W. zur schnellen Kühlung einfließen lassen können. Darauf mischt man $Ca(OH)_2$ bei und hierauf CS_2. Man läßt den Druck auf 60 bis 80 Pfund auf den Quadratzoll steigen und erhitzt von Neuem, wenn der Druck sinkt. An Stelle von $Ca(OH)_2$ kann man auch andere Basen (wie $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, MgO und Alkalihydroxyde) oder Erdalkalisulfide anwenden. Die Lsg. von Rhodanid und Sulfhydrat behandelt man in besonderen Gefäßen mit CO_2. Mit BaS verläuft die Rk. nach: $2NH_3 + 2CS_2 + 4BaS = Ba(SCN)_2 + 3Ba(SH)_2$. H. W. Crowther u. E. C. Rossiter (*Engl. P.* 17846 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 887; *C.-B.* **1894** II, 1024). CS_2 und CaS reagieren am besten bei 50° bis 60° miteinander; das entstehende l. $CaCS_3$ wird durch die theoretische Menge NH_3 nicht, wohl aber durch einen Überschuß desselben zersetzt. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). — Man digeriert zunächst NH_3 und CS_2 mit MgO, oder noch mit einer anderen Base. Das hierdurch gebildete $Mg(SH)_2$ wird durch Kochen des Reaktionsgemisches in H_2S und $Mg(OH)_2$ zerlegt. Die Rkk. verlaufen nach: $Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2 + 2NH_3 + 2CS_2 = Mg(SH)_2 + Ca(SCN)_2 + 4H_2O$ und: $Mg(SH)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H_2S$. G. St. Albright u. J. J. Hood (*D. R.-P.* 85492 (1895); *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 314; *C.-B.* **1896** I, 1119). — Es werden in einem mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen Zylinder 100 T. CS_2, 45 T. NH_3 in wss. Lsg. und 200 T. $Ca(OH)_2$ unter Druck auf 100° erhitzt: $2CS_2 + 2NH_3 + 2Ca(OH)_2 = Ca(SCN)_2 + Ca(SH)_2 + 4H_2O$. Durch einen Überschuß von NH_3 vermeidet man die B. von $CaCS_3$. Nach Schluß der Rk. verdrängt man das überschüssige NH_3 durch W.-Dampf. Man bringt die Charge auf ein Vakuumfilter und wäscht aus. In das Filtrat oder in die unfiltrierte M. leitet man CO_2 ein und verdrängt dadurch den H_2S; das $Ca(SCN)_2$ wird durch Eindampfen abgeschieden oder mit Alkalikarbonaten umgesetzt. J. Brock, A. E. Hetherington, F. Hurter u. J. Raschen (*Engl. P.* 21451 (1893); *J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1195; *C.-B.* **1895** I, 671); J. Raschen, R. H. Davidson u. J. Brock (*Engl. P.* 24814 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 1046; *C.-B.* **1896** I, 983). Man erhitzt ein Gemisch von CS_2, NH_3-Lsg. und $Mg(OH)_2$, zusammen mit CaO oder KOH in einem geschlossenen Gefäße, bis ein Druck von 50 bis 90 Pfund auf den Zoll erreicht wird. Nach beendeter Rk. kocht man unter Atmosphärendruck. Das entstehende $Mg(SCN)_2$ wird durch das CaO oder KOH unter Abscheidung von $Mg(OH)_2$ und B. von $Ca(SCN)_2$ oder von HSCN zers., $Ca(SCN)_2$ in Alkalirhodanid verwandelt. G. S. Albright u. J. J. Hood (*Engl. P.* 14154 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 657; *C.-B.* **1895** II, 805). — Um die lästige B. von H_2S zu vermeiden und den S in direkt verwertbarer Form zu erhalten, erfolgt die Umsetzung unter Zusatz von Sulfiten oder Thiosulfaten der Alkalien, Erdalkalien, des NH_4 oder Mg. Die Rkk. verlaufen nach: $2CS_2 + 2NH_3 + Mg_2SO_3 = 2MSCN + 3S + 3H_2O$ oder nach: $2CS_2 + 2NH_3 + M_2S_2O_3 = 2MSCN + 4S + 3H_2O$. A. Goldberg u. W. Siepermann (*D. R.-P.* 83454 (1895); *C.-B.* **1895** II, 1102; *Ber.* **28**, (1895) *Ref.* 950). An Stelle der freien Base kann man auch das Sulfid oder Hydrosulfid neben NH_4HSO_3 verwenden. A. Goldberg u. W. Siepermann (*D. R.-P.* 87813 (1896); *Ber.* **29**, *Ref.* 744; *C.-B.* **1896** II, 720).

5. Zur Darst. von NaSCN wird 1 T. $K_4Fe(CN)_6$ mit 3.5 T. entwässertem $Na_2S_2O_3$ in einer Porzellanschale bis zur Zers. des $Na_2S_2O_3$ erhitzt und das gebildete Salz in h. A. oder W. gel. Zur Gewinnung von KSCN sind auf 1 T. entwässertes $K_4Fe(CN)_6$ 3 T. $K_2S_2O_3$ zu nehmen. A. Froehde. — 6. Ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Kohle, Alkali oder Erdalkali (am besten $BaCO_3$) wird

in einer Retorte auf 1000° erhitzt und dabei der Einw. von N und SO_2 ausgesetzt. Das entstandene Gemenge von $Ba(SCN)_2$, $Ba(CN)_2$ und $Ba(OH)_2$ wird mit W ausgelaugt. J. FINLAY (*D. R.-P.* 91893 (1895); *C.-B.* **1897** II, 454). — 7. Man trägt in eine Schmelze von Kohle und Schwefelleber $(NH_4)_2SO_4$ ein. J. GROSSMANN (*D. R.-P.* 121555 (1900); *C.-B.* **1901** II, 68). — 8. Man erzeugt zunächst NH_4SCN [nach S. 805], versetzt dessen eingedampfte Lsg. mit CaO und benutzt das $Ba(SCN)_2$ zur Darst. der Verbb. J. TSCHERNIAC u. H. GÜNZBURG (*Chem. Ind.* **1**, 400; *J. B.* **1878**, 1123; *Dingl.* **235**, 136; *J. B.* **1880**, 1279); H. GÜNZBURG u. J. TSCHERNIAC (*Dingl.* **245**, 214; *J. B.* **1882**, 1409). — 9. Rohes, von NH_3 befreites, aber noch H_2S enthaltendes Leuchtgas wird mit einer wss. Mischung von S und einer zur vollständigen Ausnutzung desselben gerade genügenden Menge CaO in Berührung gebracht; von letzterem hat man etwa $^2/_3$ mehr zu nehmen, als das Verhältnis $2S + CaO$ verlangt. Man leitet das Leuchtgas durch die wss. Mischung bis zum Verschwinden des freien oder als Polysulfid gelösten S, was daran erkannt wird, daß die bis dahin durch FeS schwarzgrün gefärbte Mischung durch B. von Ferrocyanid graugelb wird. Sollen gleich andere Rhodanide gewonnen werden, so setzt man dem CaO die geeigneten Salze, z. B. Na_2SO_4, zu. J. TSCHERNIAC (*D. R.-P.* 192534 (1906); *C.-B.* **1908** I, 690). — 10. Gebrauchte gepulverte Gasreinigungsmasse wird mit einem Gemenge von Na_2SO_4 und CaO unter Rühren zers.; nach dem Abfiltrieren wird das in Lsg. gegangene Rhodanid durch fraktionierte Fällung erhalten. J. V. ESOP (*Z. angew. Chem.* **1889**, 305; *C.-B.* **1889** II, 124). Der Rhodanidgehalt der Reinigungsmassen ist sehr wechselnd. R. BUEB (*J. Gasbel.* **46**, 81; *C.-B.* **1903** I, 676). Zers. des in den Gasfabrikationsrückständen enthaltenen Rhodanids: L. SESTINI u. A. FUNARO (*Gazz. chim. ital.* **12**, 184; *Ber.* **15**, 2223; *J. B.* **1882**, 373). Entfernung aus dem Gasphosphat: A. HEBEBRAND (*D. R.-P.* 143219 (1902); *C.-B.* **1903** II, 404). — 11. Fll., welche (wie z. B. die Gaswässer) gel. Ferrocyan- und Rhodan-Verbb. enthalten, werden mit CuCl versetzt, sodaß $Cu_2Fe(CN)_6$ und CuSCN sich unl. ausscheiden. Behandelt man hierauf diesen Nd. mit metallischem Fe, so gewinnt man neben unl. Ferriferrocyanid eine Lsg. von $Fe(SCN)_3$. H. BOWER (*D. R.-P.* 88052 (1895); *C.-B.* **1896** II, 856; *Engl. P.* 8330 (1895); *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 748 u. 889). Darst. von $Ba(SCN)_2$ aus Gaswasser: F. STORCK u. CH. STROBEL (*Dingl.* **235**, 156; *J. B.* **1880**, 1375). Abscheidung aus Gasgemengen: P. VON DER FORST (*D. R.-P.* 182084 (1906); *C.-B.* **1907** II, 958); C. OTTO & COMP. (*D. R.-P.* 201001 (1907); *C.-B.* **1908** II, 741). — 12. Man erhitzt 1 Mol. Nitrit und 1 Mol. CS_2 mit 2 Mol. H_2S in einem Autoklaven auf 150°. Die Rk. verläuft nach: $MeNO_2 + CS_2 + 2H_2S = MeSCN + S_3 + 2H_2O$. GOERLICH u. WICHMANN (*D. R.-P.* 89811 (1895); *C.-B.* **1897** I, 528). — 13. Man vermischt eine Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ mit einem kleinen Überschusse von KSCN, zers. die konz. Fl. (nach der Ausfällung von K_2SO_4 durch Alkohol) mit NaOH oder BaO, CaO usw. und verdampft das Filtrat. F. BRAUN (*Z. Chem.* [2] **1**, 287; *C.-B.* **1866**, 245; *J. B.* **1866**, 293). — 14. Darst. einiger Rhodanide in äth. Lsgg.: W. SKEY (*Chem. N.* **16**, 201; *J. B.* **1867**, 378; *Z. Chem.* [2] **4**, (1868) 123; *Chem. N.* **30**, 25; *J. B.* **1874**, 300).

d) *Eigenschaften.* — Die meisten kristallisieren. — Bildungswärme: A. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 482; *J. B.* **1881**, 1120; *Compt. rend.* **94**, 797; *Ber.* **15**, 917; *J. B.* **1882**, 127). — Die meisten Rhodanide lösen sich in W. und auch in A. Unl. in W. sind die Rhodanide von Ag, Cu und Hg. — Lösungswärme: A. JOANNIS. — Die meisten Rhodanide, mit Ausnahme der des Cu und Ag, sind lichtempfindlich. Papier, welches erst mit Kaliumferrioxalat, dann mit NH_4SCN getränkt worden ist, bleicht am Lichte vollkommen aus. Im Dunkeln färben sich die belichteten Stellen wieder, und zwar nach längerer Zeit bedeutend intensiver rot als die unbelichteten Stellen. Die Lichtempfindlichkeit eines mit $K_3Fe(CN)_6$ getränkten Papiers wird durch NH_4SCN bedeutend erhöht. R. ED. LIESEGANG (*Phot. Arch.* **34**, 177; *C.-B.*

1893 II, 305). — Beweglichkeit des Rhodanions bei 18°: 56.6. F. KOHLRAUSCH (*Z. Elektrochem.* **13**, 333; *C.-B.* **1907** II, 512). — Leitfähigkeit: P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **23**, 373; *C.-B.* **1900** I 1218). Leitvermögen der Rhodanide von K, Na, Li und NH_4 in Aceton: P. DUTOIT u. A. LEVIER (*J. Chim. Phys.* **3**, 435; *C.-B.* **1905** II, 874).

KSCN zerfällt bei der Elektrolyse in S, SO_2, SO_3 und HCN. SCHLAGDENHAUFFEN (*J. Pharm.* [3] **44**, 100; *J. B.* **1863**, 306). Unterwirft man eine konz. wss. Lsg. von NH_4SCN oder KSCN der Einw. eines schwachen Stromes (1.5 ccm Knallgas in der Minute), so erhält man gelbliches Pseudoschwefelcyan und Geruch nach organischen S-Verbb. Hg und Au können quantitativ aus Lsgg. in KSCN oder NH_4SCN niedergeschlagen werden. Setzt man NH_4SCN zu einer Lsg. von $CdSO_4$, so fällt aus der klar bleibenden Lsg. der Strom Cd, aber in schwammiger Form. Pd, Ni, Co und Zn werden bei Ggw. von NH_4SCN anfangs gefällt, später lösen sie sich wieder. Die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung liegt in der gleichzeitigen Entstehung von Alkalicyaniden, deren Einfluß sich nicht beseitigen läßt. Fe und Mn können aus Lsgg. der Rhodanide durch den Strom gefällt werden, aber nicht vollständig, da die Neigung der Ndd. zur Oxydation so groß ist, daß sie gar nicht an die Luft gebracht werden können. As_2O_3 wird unter keinen Umständen, Pb vollständig, zum Teil aber als PbS, gefällt. Mit Sb, Bi und Sn werden keine befriedigenden Resultate erhalten. FRANKEL (*Proc. Franklin Inst.*, Februar **1891**; *C.-B.* **1891** I, 615). — Elektrolyse von KSCN in Aceton und Pyridin: M. G. LEVI u. M. VOGHERA (*Gazz. chim. ital.* **35** I, 277; *C.-B.* **1905** II, 212).

Die meisten oder alle Rhodanide zersetzen sich bei schwächerem oder stärkerem Glühen nach: $4Me^ISCN = N_2 + (CN)_2 + CS_2 + 2Me^IS + Me^I_2C$. WÖHLER (*Pogg.* **3**, (1825) 181); MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63); VÖLCKEL (*Pogg.* **63**, (1844) 106). Dem Metallsulfid ist ein wenig gelbes, dem Mellon $[(CN)_2.NH]_3$ ähnliches Pulver beigemengt, wenn das Rhodanid nicht ganz wasserfrei war. VÖLCKEL. N und Cyan werden gleich vom Beginn der Zers. an entwickelt. MEITZENDORFF; VÖLCKEL.

Beim Überleiten von H über erhitztes KSCN entstehen H_2S und KCN, letzteres mit fast der gleichen Menge K_2S verunreinigt, von dem es sich schwer trennen läßt. D. J. PLAYFAIR (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 14; *Ber.* **25**, *Ref.* 431; *C.-B.* **1892** I, 526). Bei etwa 600° wird das geschm. KSCN vollständig (gef. in 2 Std. 94%, in 2½ Std. 97%) zersetzt, indem es ungefähr 70% seines Cyangehalts als KCN und etwa 20% als HCN liefert (gef. im Mittel in % des zersetzten KSCN: 71 KCN, 71 H_2S, 18 HCN, 24 K_2S, 6.5 NH_3). Die Rk. scheint zunächst nach: $KSCN + H_2 = KCN + H_2S$ zu erfolgen. Die B. des HCN erklärt sich dann durch eine sekundäre Rk: $2KCN + H_2S = K_2S + 2HCN$, wobei anscheinend 20% bis 25% des KCN sich derartig umsetzen. Der Ursprung des NH_3 ist wahrscheinlich auf vorhandene Feuchtigkeit zurückzuführen. Bei der Einw. von H auf NaSCN verläuft der Prozeß ähnlich, nur entsteht mehr NH_3, weil das Salz schwerer zu entwässern ist. $Ca(SCN)_2$ wird bei der Rk. nur halbflüssig. Neben weißen Dämpfen werden nur Spuren von HCN und H_2S erhalten; der Rückstand besteht fast völlig aus CaS. $Ba(SCN)_2$ liefert BaS und HCN, gemischt mit etwas H_2S. Es bleibt kein Cyanid im Kolben. Bei langsamem Durchleiten des Gases entstehen noch CS_2 und NH_3, bei schnellem dagegen weiße Dämpfe. Das Cu-Salz liefert einen Rückstand von Cu_2S mit etwas Cu, aber kein Cyanid; ferner H_2S und HCN neben CS_2 und einem roten Sublimat, das beim Erhitzen NH_3 und HCN entwickelt. Andere reduzierende Gase, wie C_2H_2 und Leuchtgas, wirken auf KSCN und NaSCN wie H ein. Nur wird aus KSCN durch Leuchtgas weniger Cyanid, dagegen mehr Sulfid im Rückstande und mehr NH_3 gebildet. J. T. CONROY, O. HESLOP u. J. H. SHORES (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, 320; *C.-B.* **1901** I, 1278). — Einw. von Halogenen: A. GOLDBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **63**, 465; **64**, 166 u. 439; *C.-B.* **1901** II, 199 u. 984; **1902** I, 113). — Die Alkalirhodanide liefern bei der Einw. von Cl Pseudoschwefel-

cyan. LIEBIG (*Pogg.* **15**, (1829) 548); VÖLCKEL (*Ann.* **43**, (1842) 80; *Pogg.* **58**, (1843) 145; **62**, (1844) 607); PARNELL (*Phil. Mag. J.* **17**, (1840) 249; *Ann.* **39**, (1841) 198); A. GOLDBERG, W. SIEPERMANN u. H. FLEMMING (*D. R.-P.* 101804 (1897); *C.-B.* **1899** I, 1170). — Beim Schmelzen mit Zn oder Pb entstehen Cyanide [s. S. 733]. D. J. PLAYFAIR (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, 14, *C.-B.* **1892** I, 526). S. a. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694); H. LÜTTCKE (*D. R.-P.* 89607 (1895); *C.-B.* **1897** I, 270). — Beim Erhitzen mit Zn oder Pb und einem Alkali entstehen neben ZnS bzw. PbS die Cyanide. D. T. PLAYFAIR. — Glühen mit Fe-Feile gibt Ferrocyanide. J. J. HOOD u. A. G. SALOMON; A. E. HETHERINGTON u. E. K. MUSPRATT (*Engl. P.* 5830 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 271; *C.-B.* **1895** I, 1092). Erhitzt man eine Lsg. von $Ca(SCN)_2$ oder KSCN mit Fe-Spänen, so erfolgt Rk. erst, wenn man $FeCl_2$ zusetzt, und vollzieht sich dann bei 140° bis 150° nach: $2KSCN + 2Fe + FeCl_2 = 2KCl + Fe(CN)_2 + 2FeS$, und zwar mit um so größerer Geschwindigkeit, je feiner das Fe verteilt ist. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, 98; *C.-B.* **1898** I, 917). — Erhitzt man Rhodanide mit einem Gemische von Fe mit Zn oder Pb, so werden Ferrocyanide erhalten. D. T. PLAYFAIR. — Alkalirhodanide werden bei Rotglut durch eine Fe-Zn-Legierung in Ferrocyanide übergeführt. H. N. WARREN (*Chem. N.* **68**, 100; *Ber.* **26**, *Ref.* 753; *C.-B.* **1893** II, 715). Näheres s. unter Fe und C (ds. Handb. IV, 2). Vgl. a. noch besonders: J. TSCHERNIAC u. H. GÜNZBURG; D. T. PLAYFAIR (*Engl. P.* 7764 (1890); *J. Soc. Chem. Ind.* **10**, 547; *C.-B.* **1891** II, 399); GOERLICH u. WICHMANN (*D. R.-P.* 82081 (1894); *C.-B.* **1895** II, 742); H. W. CROWTHER, E. C. ROSSITER, J. J. HOOD u. G. S. ALBRIGHT (*Engl. P.* 8305 (1895); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, 656; *C.-B.* **1895** II, 805); J. RASCHEN, R. H. DAVIDSON u. J. BROCK (*Engl. P.* 24814 (1894); *J. Soc. Chem. Ind.* **14**, (1895) 1046; *C.-B.* **1896** I, 983). — Die Überführung von Rhodaniden in Cyanide nach: $KSCN + CaO + C = KCN + CaS + CO$ gibt, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, die Temp. zu regulieren, sehr schwankende Resultate. H. N. WARREN (*Chem. N.* **69**, 186; *Ber.* **27**, *Ref.* 761; *C.-B.* **1894** I, 955). S. a. J. RASCHEN, R. H. DAVIDSON u. J. BROCK.

Einw. von H_2O_2 auf wss. Lsgg.: A. GOLDBERG. — Verd. stärkere Säuren entwickeln HSCN in der Kälte nur aus denjenigen Rhodaniden, deren Metalle mit S durch dieselben Säuren zersetzbare Sulfide bilden, also z. B. nicht mit dem Cu-, Hg- oder Ag-Salz. VÖLCKEL. Beim Erhitzen von Rhodaniden mit Säuren tritt neben COS und anderen Prodd. immer $CS(NH_2)_2$ auf, welcher durch die Zers. von Persulfocyansäure gebildet wird. F. D. CHATTAWAY u. H. P. STEVENS (*Proc. Chem. Soc.* **1896/1897**, Nr. 178, 87; *C.-B.* **1897** I, 1092). — Bei der Einw. von HNO_3, D. 1.19, wird neben H_2SO_4 Cyanwasserstoff gebildet. J. GUARESCHI (*Ber.* **12**, 1699; *J. B.* **1879**, 321). S. a. THE UNITED ALCALI COMP. LTD. (*D. R.-P.* 97896 (1895); *C.-B.* **1898** II, 837); A. GOLDBERG. — Die Rhodanide von Ag und $Hg^{••}$ werden in wss. Suspension durch H_2S vollständig in Ag_2S bzw. HgS und eine wss. Lsg. von HSCN zersetzt; die von Cu, Pb und den meisten übrigen Schwermetallen nicht oder nur sehr unvollständig. VÖLCKEL. — Alkalirhodanide werden durch mäßig konz. H_2SO_4 in NH_3 und Ammoniumsalz zersetzt. THAN (*Ann. Suppl.* **5**, 236; *J. B.* **1867**, 155); P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, 64; *J. B.* **1887**, 443). — Einw. von trockenem HCl: P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 400; *Ber.* **20**, *Ref.* 317; *J. B.* **1887**, 643). — Einw. auf Molybdän- und Wolframsäure: W. ELLRAM (*Sitz.-Ber. Naturf. Ges. Dorpat* **1895**, 28; *Chem. Ztg.* **20**, *Rep.* 153; *C.-B.* **1896** II, 211). — Beim Erhitzen mit KOH entwickelt sich $(NH_4)_2CO_3$. CLAUS (*J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 410). — Einw. von Persulfaten auf die wss. Lsg.: A. GOLDBERG. — Selbst in sehr verdd. Lsgg. von Rhodaniden ruft $CuSO_4$-Lsg. eine schöne smaragdgrüne Färbung hervor. G. COLASANTI (*Gazz. chim. ital.* **18**, 397; *C.-B.* **1889** I, 230). Die Lsgg. der Rhodanide geben weiße, in W. unl. Ndd. mit einem Gemische von Cuprisalz-Lsg. und H_2SO_3 oder $FeSO_4$, sowie mit Mercuro-, Ag- und Au-Salz-Lsgg.,

mit Ferrisalz-Lsgg. blutrote, bei sehr großer Verd. rotgelbe Färbung, die sich von ähnlichen solchen Färbungen der Ferrisalze dadurch unterscheidet, daß sie bei Zusatz von viel HCl keine blaßgelbe Farbe annimmt, und daß das Gemisch mit Zn nach PEREY H_2S entwickelt und deshalb darüber gehaltenes, mit $Pb(CH_3.CO_2)_2$-Lsg. getränktes Papier bräunt. GMELIN. Näheres über die Rk. mit Ferrisalzen s. Fe und C (ds. Handb. IV, 2). Eine verd. Lsg. von $AuCl_3$ (1 : 1000) ruft bei Ggw. von K_2CO_3 oder Na_2CO_3 in selbst sehr verd. Lsgg. der Rhodanide eine prachtvoll violette, durch ausgeschiedenes Au bewirkte Färbung hervor. S. COLASANTI (*Gazz. chim. ital.* **20**, 306; *Ber.* **23**, *Ref.* 488; *C.-B.* **1890** II, 121). — Einw. auf $COCl_2$: A. E. DIXON (*J. Chem. Soc.* **83**, 84; *C.-B.* **1903** I, 447).

e) *Konstitution. Komplexe Verbindungen.* — HSCN enthält ein durch Metalle vertretbares H-At.; die einfachen Rhodanide sind daher nach $Me^{I}SCN$ zusammengesetzt. — Sie beteiligen sich in ähnlicher Weise wie Halogenide und Cyanide am Aufbau *komplexer Verbb.* Die Rhodanatosalze schließen sich den Cyanosalzen [s. S. 746] in Bildungsverhältnissen und Eigenschaften vollkommen an. Sie vereinigen sich mit Halogeniden oder Cyaniden zu Komplex-Verbb., z. B. $\left[Hg^{(SCN)_2}_{Cl}\right]R$; $\left[Hg^{(SCN)_2}_{Br_2}\right]R_2$; $\left[Hg^{(SCN)_2}_{J_2}\right]R_2$; $\left[Hg^{SCN}_{Br_2}\right]R$; $\left[Cd^{(SCN)_2}_{Cl_2}\right]R_2$; $\left[Cd^{(SCN)_2}_{Br}\right]R$; $\left[Hg^{(CN)_2}_{SCN}\right]R$; $\left[Cu^{SCN}_{(CN)_3}\right]R_3$; $\left[Cu_2{}^{(SCN)_2}_{(CN)_3}\right]R_3$, welche, da ihre komplexen Säureradikale verschiedene Komponenten enthalten, als Mischsalze zu bezeichnen sind. Rhodanide lagern sich an Oxyde an unter B. von Komplexsalzen, z. B. $\left[Mo^{O}_{(SCN)_5}\right]R_5$; $\left[V^{O}_{(SCN)_4}\right]R_2$, welche den Halogenoxosalzen entsprechen. Sie können sich mit Halogeniden, Cyaniden, Nitraten, Oxalaten, Sulfiten, Thiosulfaten usw. in der mannigfaltigsten Weise, z. B. wie $\left[Ag^{(SCN)_2}_{(S_2O_3)_4}\right](NH_4)_9$; $\left[Cu^{(SCN)_2}_{(S_2O_3)_4}\right](NH_4)_9$, verbinden. A. WERNER (*Neuere Anschauungen auf d. Gebiete der anorg. Chem., 2. Aufl., Braunschweig* **1909**, 104 105, 134 u. 136). — Der tautomeren Rhodanwasserstoffsäure ($S{=}C{=}NH \rightleftarrows HS\text{-}C{\equiv}N$) entsprechen zwei Reihen elektrolytisch nicht dissoziierender Salze: Rhodanate und Isorhodanate, z. B. Dirhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze $\left[Co^{(SCN)_2}_{en_2}\right]X$ und Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsalze $\left[Co^{(CNS)_2}_{en_2}\right]X$. A. WERNER, H. MÜLLER, R. KLIEN u. F. BRÄUNLICH (*Z. anorg. Chem.* **22**, 98, 123 u. 127; *C.-B.* **1899** II, 986). — Zusammenstellung der wichtigsten Rhodanide: H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 411).

f) *Physiologisches Verhalten.* — Vgl. besonders: G. TREUPEL u. A. EDINGER (*Münch. med. Wchschr.* **47**, 717; **49**, 563; *C.-B.* **1900** II, 347; **1902** II, 138); R. W. RAUDNITZ (*Z. Biolog.* **42**, 91; *C.-B.* **1901** II, 1234); L. POLLAK (*Beitr. chem. Physiol. u. Pathol.* **2**, 430; *C.-B.* **1902** II, 848); A. MAYER (*Arch. klin. Med.* **79**, 194; *C.-B.* **1904** I, 824); A. EDINGER u. P. CLEMENS (*Z. klin. Med.* **59**, 218; *C.-B.* **1906** II, 1076); D. H. DE SOUZA (*J. Physiol.* **35**, 332; *C.-B.* **1907** I, 1443). — Quellkraft der Rhodanide: E. MEUSEL (*Sonderdruck, Gera* **1886**; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, 565; *J. B.* **1888**, 2348).

g) *Verwendung.* — Als Düngemittel. R. PEROTTI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **39**, 193 u. 406; *C.-B.* **1906** II, 1282 u. 1777). — Zu Sprengstoffen. E. BERGMANN (*Monit. scient.* [4] **2**, 1457; *J. B.* **1888**, 2724); RHEINISCHE DYNAMITFABRIK (*D. R.-P.* 148203 (1901); *C.-B.* **1904** I, 773); W. FELD (*D. R.-P.* 149803 (1901); *C.-B.* **1904** I, 974). — Zur Herstellung von Zündhölzern. H. SCHWARZ u. POJATZKI & Co. (*D. R.-P.* 18656 (1881); *Ber.* **15**, (1882) 1779; *J. B.* **1882**, 1410). — Zur Verbesserung beschwerter Seide. O. MEISTER (*Chem. Ztg.* **29**, 723; *C.-B.* **1905** II, 525); SOC. AN. COOPER. A CAPITALE ILLIM. PER LA STAGIONATURA E L'ASSAGGIO DELLE SETE ED AFFINI (*D. R.-P.* 163622 (1904); *C.-B.* **1905** II, 1397). — Zum Ätzen von

Bister auf Geweben. J. RILEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **6**, 193; *J. B.* **1887**, 2700). — In der Färberei. F. STORCK u. CH. STROBEL (*Dingl.* **235**, 156; *J. B.* **1880**, 1375).

h) *Nachweis, Bestimmung und Trennung von Rhodanwasserstoff und Rhodaniden.* α) *Nachweis.* — 1. *Allgemeines*: D. GANASSINI (*Boll. Chim. Farm.* **42**, 417; *C.-B.* **1903** I, 466). — 2. *Mit Ferrisalz-Lsgg.*: A. DUPRÉ (*Chem. N.* **32**, 15; *J. B.* **1875**, 906); H. BÜHRIG (*J. prakt. Chem* [2] **12**, 241; *J. B.* **1875**, 907); P. MIQUEL (*Bull. soc. chim.* [2] **26**, 442; *J. B.* **1876**, 318); P. CLAESSON (*Ber.* **14**, 412; *J. B.* **1881**, 534). — 3. *Mit* $CuSO_4$: G. COLASANTI (*Gazz. chim. ital.* **18**, 397; *J. B.* **1888**, 2564; *Ber.* **22**, *Ref.* 239; *C.-B.* **1889** I, 230). — 4. *Mit Guajaktinktur* bei Ggw. von Cuprisalz-Lsg.: E. SCHAER (*Ber.* **2**, 732; **3**, 21; *J. B.* **1869**, 925; **1870**, 1022); R. BÖTTGER (*Z. anal. Chem.* **11**, 350; *J. B.* **1872**, 938). — 5. *Mit* HJO_3: D. GANASSINI (*Boll. Chim. Farm.* **42**, 417; *C.-B.* **1903** II, 466); A. ARCHETTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 394; *C.-B.* **1904** II, 318). — 6. *Mit Ammoniummolybdat und* H_2S: D. GANASSINI. — 7. *Mit* PbO_2 *und* $CH_3.CO_2H$: D. GANASSINI. — 8. *Mit* Pb_3O_4 *und Weinsäure:* D. GANASSINI. — 9. *Mit HgCl:* E. POLLACCI (*Arch. Farm. sperim.* **7**, 94; *C.-B.* **1908** I, 1576). — 10. *Mit* $AuCl_3$*-Lsg.:* G. COLASANTI (*Gazz. chim. ital.* **20**, 306; *Ber.* **23**, *Ref.* 488; *C.-B.* **1890** II, 121). — 11. *Mit α-Naphtol und konz.* H_2SO_4*:* G. COLASANTI (*Gazz. chim. ital.* **20**, 299; *Ber.* **23**, *Ref.* 487; *C.-B.* **1890** II, 120). — 12. *Mikrochemischer Nachweis:* D. GANASSINI. — 13. *In* $(NH_4)_2SO_4$*:* H. OFFERMANN (*Biederm. C.-B.* **22**, 507; *C.-B.* **1893** II, 546). — 14. *Im Gaswasser:* S. DYSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, 229; *Dingl.* **251**, 457; *J. B.* **1884**, 1811). — 15. *In Düngemitteln:* P. L. JUMEAU (*J. Pharm. Chim.* **27**, 190; *C.-B.* **1893** I, 578). — 16. *Im Speichel:* R. BÖTTGER (*Z. anal. Chem.* **11**, 350; *J. B.* **1872**, 938); J. MUNK (*Z. anal. Chem.* **17**, 119; *J. B.* **1878**, 1091); W. ELLRAM (*Sitz.- Ber. Naturf. Ges. Dorpat* **1895**, 28; *Chem. Ztg.* **20**, *Rep.* 153; *C.-B.* **1896** II, 211); E. POLLACCI (*Ann. Chim. anal. appl.* **9**, 162; *C.-B.* **1904** II, 478). — 17. *Im Mageninhalte:* G. KELLING (*Z. physiol. Chem.* **18**, (1893) 397; *C.-B.* **1894** I, 303). — 18. *Im Blut:* A. LEARED (*Proc. Roy. Soc.* **18**, 16; *J. B.* **1869**, 928). — 19. *Im Harn:* A. LEARED; J. MUNK (*Ber.* **9**, (1876) 1799: *Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 509; *J. B.* **1876**, 932; **1878**, 1001); R. GSCHEIDLEN (*Arch. Physiol.* **14**, 401; *C.-B.* **1877**, 88; *J. B.* **1877**, 1001); Z. POZZI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 317 u. 427; *C.-B.* **1904** I, 371 u. 619); E. POLLACCI (*Études origin. Ist. Chim., Farm. e Tossicol., Pavia* **1904**; *C.-B.* **1904** I, 1070); A. ARCHETTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 239, 358 u. 504; *C.-B.* **1904** I, 1406; II, 371 u. 796). — 20. *Neben Chlor:* C. MANN (*Z. anal. Chem.* **28**, (1899) 668; *C.-B.* **1890** I, 614). — 21. *Neben Cyaniden und Ferrocyaniden:* ST. R. BENEDICT (*Am. Chem. J.* **32**, (1904) 480; *C.-B.* **1905** I, 123). — 22. *Neben Ferro- und Ferricyaniden:* PH. E. BROWNING u. H. E. PALMER (*Z. anorg. Chem.* **54**, 315; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **23**, 448; *C.-B.* **1907** II, 849). — 23. *Neben* HCN, $H_4Fe(CN)_6$, $H_3Fe(CN)_6$ *und ihren Salzen:* L. E. PREISS (*Am. Chem. J.* **28**, 240; *C.-B.* **1902** II, 1077). — 24. *Neben Halogeniden und Cyaniden, Ferro- und Ferricyaniden:* C. WILLGERODT (*Chem. Ztg.* **10**, 637 u. 665; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 465).

β) *Bestimmung,* — 1. *Allgemeines:* E. ERLENMEYER (*Verh. Ver. Heidelberg* **1**, 169: *J. B.* **1859**, 720); PHIPSON (*Ber.* **7**, (1874) 598); K. ZULKOWSKY (*Dingl.* **249**, 168; *J. B.* **1883**, 1699); H. ALT *Ber.* **22**, (1889) 3258; *C.-B.* **1890** I, 353). — 2. *Als CuSCN:* J. GONDOIN (*J. Pharm. Chim.* [5] **30**, (1894) 481; *C.-B.* **1895** I, 134). — 3. *Elektrolytisch:* J. H. HILDEBRAND (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 447; *C.-B.* **1907** II, 8). — 4. *Titrimetrisch.* α) *Allgemeines:* P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, 74: *Ber.* **20**, *Ref.* 550; *J. B.* **1887**, 2441). — β) *Mit Jod-Lsg.:* E. RUPP u. A. SCHIEDT (*Ber.* **35**, 2191; *C.-B.* **1902** II, 542); A. THIEL (*Ber.* **35**, 2766; *C.-B.* **1902** II, 1016); E. RUPP (*Arch. Pharm.* **243**, 458; *C.-B.* **1905** II, 1288). — γ) *Mit Ag-Lsg.:* FR RÜDORFF (*Pogg.* **136**, 284; *J. B.* **1869**, 928); J. VOLHARD (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, 217; *Dingl.* **214**, 398: *N. Repert.* **23**, 203; *Z. anal. Chem.* **13**, 171; *J. B.* **1874**, 1000); M. A. PENDRIÉ (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 1006; *C.-B.* **1889** I, 43). — δ) *Mit* $KMnO_4$*-Lsg.:* P. L. JUMEAU (*Bull. soc. chim* [3] **9**, 346; *Ber.* **26**, *Ref.* 835; *C.-B.* **1893** II, 148); H. GROSSMANN u. L. HÖLTER (*Chem. Ztg.* **33**, 348; *C.-B.* **1909** I, 1508); K. SCHRÖDER (*Z. öffentl. Chem.* **15**, 321; *C.-B.* **1909** II, 1698). — ε) *Mit* $CuSO_4$*-Lsg. bei Ggw. von* $NaHSO_3$*:* J. BARNES u. W. T. LIDDLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, 122; *Chem. Ind.* **6**, 176; *C.-B.* **1883**, 629; *J. B.* **1883**, 1597). — 5. *Kolorimetrisch:* TH. J. HERAPATH (*Chem. Gaz.* **1853**, 294; *J. prakt. Chem.* **60**, 242; *J. B.* **1853**, 681); G. KRÜSS u. H. MORAHT (*Ber.* **22**, 2054; *C.-B.* **1889** II, 808). — 6. *In Wässern:* F. ELSNER (*J. B.* **1888**, 2524 [Quelle zweifelhaft]); O. KORN (*Z. anal. Chem.* **45**, 552; *C.-B.* **1906** II, 1526). — 7. *In* $(NH_4)_2SO_4$: H. OFFERMANN. — 8. *In Düngemitteln:* P. L. JUMEAU. — 9. *In den Prodd. der Steinkohlendest.:* M. A. PENDRIÉ (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 1006; *C.-B.* **1889** I, 43). — 10. *Im Speichel:* J. MUNK (*Z. anal. Chem.* **17**, 119; *J. B.* **1878**, 1091); G. COLASANTI (*Gazz. chim. ital.* **18**, 397; *J. B.* **1888**, 2564; *Ber.* **22**, *Ref.* 239; *C.-B.* **1889** I, 230); A. WRÓBLEWSKI (*Anz. Akad. Krakau* **96**, (1896) 389; *C.-B.* **1897** II, 532). — 11. *Im Harn:* G. COLASANTI. — 12. *Neben HCl und Chloriden*:

W. DIEHL (*Repert. anal. Chem.* **1883**. 232; *J. B.* **1883**, 1532); E. RUPP u. A. SCHIEDT; E. RUPP; A. DUBOSC (*Ann. chim. anal. appl.* **9**, 45; *C.-B.* **1904** I, 1035). — 13. *Neben HCN:* E. RUPP u. A. SCHIEDT; E. RUPP. — 14. *Neben HCl und HCN:* P. L. JUMEAU; E. RUPP u. A. SCHIEDT E. RUPP. — 15. *Neben HCl, HCN und* $H_4Fe(CN)_6$*:* W. BORCHERS (*Repert. anal. Chem.* **1881**, 130; *Ber.* **14**, 1587; *J. B.* **1881**, 1165; *Z. anal. Chem.* **22**, 92; *J. B.* **1883**, 1531). — 16. *Best. von Chloriden und Bromiden bei Ggw. von Rhodaniden:* M. A. ROSANOFF u. A. E. HILL (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1467; *C.-B.* **1907** II, 2076).

γ) *Trennung.* — 1. *Von Bromiden:* F. W. KÜSTER u. A. THIEL (*Z. anorg. Chem.* **35**, 41; *C.-B.* **1903** I, 1434). — 2. *Von Cyanaten, Cyaniden und Sulfiden:* J. MILBAUER (*Z. anal. Chem.* **42**, 77; *C.-B.* **1903** I, 1046).

B. Hydrazinrhodanid. Rhodandiammonium. $N_2H_4,HSCN$. — 1. Durch Sättigen von N_2H_4,H_2O mit HSCN. — 2. Durch Umsetzung von N_2H_4,H_2SO_4 mit $Ba(SCN)_2$. Die Lsg. zers. sich beim Eindampfen, muß also langsam eingedunstet werden. Die zurückbleibende kristallinische M. wird in A. gel., filtriert, und das Filtrat in der Luftleere eingedunstet. — Aus A. farblose, dünne, undeutlich ausgebildete Täfelchen. Außerordentlich zerfließlich. F.: 80°. Ll. in W. und A.—Spaltet mit $C_6H_5.CHO$ in wss. Lsg. sofort Benzalazin ab. — — Gef. 46.33 % N (ber. 46.15 %). TH. CURTIUS u. K. HEIDENREICH (*J. prakt. Chem.* [2] **52**, (1895) 488; *Ber.* **29**, (1896) *Ref.* 233; *C.-B.* **1896** I, 207).

C. Ammoniumrhodanid. NH_4SCN. a) *Vorkommen.* — Im Cyanschlamm zu durchschnittlich 0.13 %. A. HAND (*Z. angew. Chem.* **18**, 1098; *C.-B.* **1905** II, 583). — Im Gaswasser. BESNOU (*J. Pharm.* [3] **22**, 161; *J. B.* **1852**, 441). — Im käuflichen NH_3. MAZADE (*Compt. rend.* **35**, 803; *J. B.* **1852**, 441).

b) *Bildung.* — 1. Bei der Neutralisation von HSCN in wss. Lsg. mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$. PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Schw.* **17**, (1816) 258; *Gilb.* **53**, (1816) 184; *Ann. Phil.* **13**, (1819) 356). — 2. Aus HCN, S und wss. NH_3, dem etwas $(NH_4)_2S$ zugefügt ist, nach: $HCN + NH_3 + (NH_4)_2S = 2NH_4SCN$. LIEBIG (*Ann.* **61**, (1847) 126; *Pharm. C.-B.* **1847**, 303; *J. B.* **1847/48**, 491). Das $(NH_4)_2S$ dient hierbei nur als Überträger für S; es löst ihn unter B. von $(NH_4)_2S_x$ auf und gibt ihn dann immer wieder an NH_4CN ab. GMELIN (*Handb. org. Chem., 4. Aufl., Heidelberg* **1848** I, 455) — 3. Bei der Einw. von CS_2 auf alkoh. oder wss. NH_3 [s. a. S. 792]. ZEISE (*Schw.* **36**, (1822) 1; **41**, (1824) 98 u. 170; **43**, (1825) 160). Bei Vermischen von CS_2 mit überschüssigem NH_3 und A. nach: $CS_2 + 4NH_3 = NH_4SCN + (NH_4)_2S$ entsteht NH_4SCN in einer dem Gew. des angewandten CS_2 nahezu gleichen Menge. E. MILLON (*J. Pharm. Chim.* [3] **38**. 401; *J. B.* **1860**, 237; *Z. Chem.* **1861**, 64). CS_2 wirkt auf wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temp. nur langsam und auf gasförmiges selbst bei mehrstündiger Berührung nicht ein. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **9**, 6; *J. Pharm. Chim.* [4] **7**, 340; *Ann.* **148**, 266; *Z. Chem.* [2] **4**, 415; *J. B.* **1868**, 161). Bei längerem Stehen mit wss. NH_3 löst sich CS_2 zu einer dunkelbraunroten Fl. auf, welche NH_4SCN neben $(NH_4)_2CS_3$ enthält; wahrscheinlich nach: $4NH_3 + 2CS_2 = NH_4SCN + (NH_4)_2CS_3$. ZEISE. Bei der Einw. eines großen Überschusses von NH_3-Gas auf CS_2 entsteht innerhalb 24 Stunden ein gelb gefärbter, nicht sublimierbarer Absatz aus Nadeln und amorpher M., dessen wss. Lsg. mit Säuren H_2S entwickelt und NH_4SCN enthält. LAURENT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **22**, (1848) 103; *J. B.* **1847/48**, 586). Beim Einleiten von trockenem NH_3 in CS_2 erhält man zunächst einen ziegelroten Nd. [s. S. 791], dessen wss. Lsg. beim Eindampfen entfärbt wird, CS_2- und $(NH_4)_2S$-Dämpfe entwickelt, wenig S absetzt und eine Lsg. von NH_4SCN hinterläßt. Die Rk. erfolgt nach: $CS_2 + 2NH_3 = (NH_4)CS_2(NH_2)$ und: $2(NH_4)CS_2(NH_2) = CS_2 + (NH_4)_2S + NH_4SCN$, oder nach: $2CS_2 + 4NH_3 = (NH_4)_2CS_3 + CS(NH_2)_2$ und: $CS(NH_2)_2 = NH_4SCN$. H. H. HEYS VAN ZOUTEVEEN (*Arch. néerland.* **5**, 240; *C.-B.* **1870**, 821; *J. B* **1870**, 411). Vgl. a. S. 804. — 4. Bei der Einw. von CS_2 auf wss. $(NH_4)_2S$ und NH_3 entsteht zunächst $(NH_4)_2CS_3$ [s. S. 791], das bei 90° bis 100° in H_2S und NH_4SCN zerfällt. Die Rkk. erfolgen nach: $CS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2CS_3$ und: $(NH_4)_2CS_3 = NH_4SCN + 2H_2S$. A. GÉLIS (*J. Pharm. Chim.* [3] **39**, 95; *Répert. Chim. appl.* **3**, 146; *J. B.* **1861**, 340). — 5. Bei 12stündigem Erhitzen von $(NH_4)_2CO_3$ mit CS_2 auf 120° bis 130° aus dem intermediär

gebildeten Sulfocarbamat nach: $CS_2 + (NH_4)_2CO_3 = H_2O + CO_2 + (NH_4)CS_2(NH_2)$ und: $(NH_4)CS_2(NH_2) = H_2S + NH_4SCN$. G. INGHILLERI (*Gazz. chim. ital.* **39**, I, 634; *C.-B.* **1909** II, 904). — 6. Bei längerem Erhitzen von CS_2 mit $CO(NH_2)_2$ und abs. A. im geschlossenen Rohre neben CO_2. FLEURY (*Compt. rend.* **54**, 519; *Instit.* **30**, 83; *Répert. Chim. appl.* **4**, 155; *J. Pharm. Chim.* [3] **61**, 459; *Ann.* **123**, 144; *J. prakt. Chem.* **86**, 506; *Z. Chem.* **1862**, 342; *C.-B.* **1862**, 848; *J. B.* **1862**, 360). — 7. Beim Erhitzen von $CO(NH_2)_2$ mit CS_2 im geschlossenen Rohre nach: $CO(NH_2)_2 + CS_2 = NH_4SCN + COS$. Gleichzeitig wird etwas H_2S gebildet. A. LADENBURG (*Ber.* **2**, 30; *J. B.* **1869**, 600). — 8. Beim Erhitzen von CS_2 mit Oxamid auf 200° nach: $(NH_4)_2C_2O_2 + CS_2 = NH_4SCN + CO + COS$. Gleichzeitig findet B. von etwas H_2S statt. A. LADENBURG (*Ber.* **2**, 271; *Z. Chem.* [2] **5**, 478; *J. B.* **1869**, 601). — 9. Durch Einw. von CS_2 auf Acetamid in der Hitze, wahrscheinlich nach: $2CH_3.CO.NH_2 + CS_2 = NH_4SCN + COS + CO + C_2H_6$ Die Rk. beginnt unter 200°, doch findet erst über 210° bedeutende Entw. von Gasen statt, und gegen 250° explodieren die Röhren. Es treten auch, wohl sekundär, H_2S und HCN auf; bei Anwesenheit von A. auch Merkaptan und Äthyldisulfid; statt C_2H_6 scheint H zu entweichen, da im Rohre eine schwarze M. zurückbleibt. A. LADENBURG. — 10. Bei mehrstündigem Erhitzen von $CS(NH_2)_2$ auf 160° bis 170°. J. VOLHARD (*Ber.* **7**, 92; *J. prakt. Chem.* [2] **9**, 10; *N. Repert.* **23**, 148; *J. B.* **1874**, 815). Bei 170° sind nach 40 Min. nur noch 25.8% $CS(NH_2)_2$ vorhanden. An diesem Verhältnis wird durch längeres Erhitzen nichts mehr geändert. J. E. REYNOLDS u. E. A. WERNER (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 207; *C.-B.* **1903** I, 77). S. a. J. WADDELL (*J. Phys. Chem.* **2**, (1898) 525; *C.-B.* **1899** I, 558); TH. STEWART PATTERSON u. A. MC MILLAN (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 135; *J. Chem. Soc.* **93**, 1041; *C.-B.* **1908** II, 508). $CS(NH_2)_2$ wandelt sich in n/10.-Lsg. zwischen 140° und 175° leicht und vollständig in NH_4SCN um. Die Rk.-Geschwindigkeit verläuft monomolekular; sie wird durch verd. NaOH gehemmt, durch verd. H_2SO_4 beschleunigt. Der Temp.-Koeffizient beträgt 2.9 für 10°. P. DUTOIT u. L. GAGNAUX (*J. Chim. Phys.* **4**, 261; *C.-B.* **1906** II, 675). — 11. Beim Erhitzen von Phenylsulfoharnstoff auf 180° im Einschlußrohre. Neben anderen Prodd. PH. DE CLERMONT (*Ber.* **9**, (1876) 446). — 12. Beim Eindampfen der wss. Lsg. von Disulfocarbaminsäure nach: $2HCS_2(NH_2) = NH_4SCN + H_2S$. E. MULDER (*J. prakt. Chem.* **101**, 401; **103**, 178; *J. B.* **1867**, 398; **1868**, 649). — 13. Beim Aufbewahren von nicht getrocknetem Sulfocarbamat oder beim Erhitzen seiner alkoh. Lsg. ZEISE. — 14. Bildet sich wahrscheinlich bei der Entschwefelung des Sulfocarbamats durch HgO oder aus dessen alkoh. Lsg. beim Stehen an der Luft [s. S. 794]. A. FLEISCHER (*Ber.* **9**, 992; *J. B.* **1876**, 309). — 15. Bei Einw. von H_2S auf Knallquecksilber neben CO_2, LIEBIG; KEKULÉ (*Ann.* **105**, 279; *C.-B.* **1858**, 269; *J. B.* **1857**, 287); wie CO_2 sekundär. A. STEINER (*Ber.* **8**, 1178; *J. B.* **1875**, 707; *Ber.* **9**, 779; *J. B.* **1876**, 741). — 16. Bei Einw. von HSCN auf Knallquecksilber neben $Hg(SCN)_2$ und CO_2. A. EHRENBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, 56; **30**, 38; *J. B.* **1883**, 473; **1884**, 481). — 17. Bei Einw. von NH_3 auf $CSCl_2$ neben anderen Prodd. B. RATHKE (*Ann.* **167**, 207; *J. B.* **1873**, 309). — 18. Bei Einw. von alkoh. NH_3 auf Trisulfokarbonsäureäthylester neben C_2H_5SH. HUSEMANN (*Nachr. Götting.* **1861**, 275; *J. B.* **1861**, 344). — 19. Beim Erwärmen von Trisulfokarbondiglykolsäure mit NH_3 neben Sulfoglykolsäure. B. HOLMBERG (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 248; *C.-B.* **1906** I, 1539). — 20. Beim Stehen der wss. Lsg. von $(CN)_2S,2NH_3$, wahrscheinlich neben Cyanamid. LINNEMANN (*Ann.* **120**, 36; *J. B.* **1861**, 341; *J. prakt. Chem.* **86**, 50; *C.-B.* **1862**, 93). — 21. Bei der Steinkohlen-Dest. neben NH_4CN. M. A. PENDRIÉ (*J. Gasbel.* **31**, (1888) 1006; *C.-B.* **1889** I, 43); W. LEYBOLD (*J. Gasbel.* **33**, 336; *C.-B.* **1890** II, 500). — 22. Verkohlt man tierische Stoffe mit konz. H_2SO_4, so entwickelt der Rückstand bei stärkerem Erhitzen neben anderen Prodd. auch NH_4SCN. O. HENRY (*J. Chim. méd.* **21**, (1845) 301).

c) *Darstellung.* — 1. Man neutralisiert wss. HSCN mit NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$. PORRET. — 2. Man sättigt 2 T. wss. NH_3, D. 0.95, mit H_2S, fügt hierzu noch 6 T. des gleichen NH_3 und 2 T. Schwefelblumen sowie den durch Dest. von 6 T. $K_4Fe(CN)_6$, 3 T. konz. H_2SO_4 und 18 T. W. erhaltenen HCN, digeriert das Gemisch auf dem Wasserbade, bis die Fl. gelb geworden ist und keinen S mehr aufnimmt, kocht sie hierauf, bis sie sich durch Zers. des $(NH_4)_2S_x$ unter Abscheidung von S entfärbt hat und dampft das Filtrat zur Kristallisation ab. So erhält man $3^1/_3$ bis $3^1/_2$ T. schneeweißes trocknes Salz. $^1/_2$ T. S bleibt ungel. LIEBIG (*Ann.* **61**, (1847) 126). — 3. Man zers. CuSCN durch Digerieren mit NH_4SH und filtriert vom Cu_2S ab. LIEBIG (*Ann.* **53**, (1845) 330). — 4. Man dampft die wss. Lsg. von KSCN mit NH_4Cl ab, zieht den gepulverten Rückstand mit A. aus und dampft diesen ab; dem Salze ist etwas KSCN und NH_4Cl beigemengt. VÖLCKEL (*Pogg.* **61**, (1844) 354). Wenn man auch genau gleiche Mol. von NH_4Cl oder $(NH_4)_2SO_4$ und von KSCN anwendet, so enthält das durch Ausziehen mit A. erhaltene Prod. dennoch ungefähr ebenso viel KSCN wie NH_4SCN. LIEBIG. — 5. Man destilliert ein Gemisch von 1500 ccm wss. NH_3, 200 ccm CS_2 und 1500 ccm 86%ig. A. nach 24 stündigem Stehen bis auf $^1/_3$ ab und dampft den Rückstand zur Kristallisation ein. Nach einmaligem Umkristallisieren ist das Salz rein. Der abdestillierte, viel $(NH_4)_2S$ enthaltende A. kann zu einer zweiten und dritten Darst. verwendet werden. E. MILLON. Auf ein Gemisch von 3000 T. konz. NH_3 und 3000 T. A. können 700 bis 800 T. CS_2 in Umsetzung gebracht werden. In wärmerer Jahreszeit sind diese Mengen bei öfterem Umschütteln schon in 24 Stunden verarbeitet, in kälterer Jahreszeit in der Regel erst nach mehreren Tagen. Die erhaltene dunkelbraune Lsg. wird am besten, zunächst bei mäßiger Temp., in einer Porzellanschale eingedampft, wobei A., NH_3 und $(NH_4)_2S$ entweichen, und große Mengen von S ausgeschieden werden. Sobald die Fl. farblos geworden ist, filtriert man sie h. von dem S ab. Beim Erkalten des Filtrats erhält man ein Kristallmagma, das nach dem Abtropfen der Mutterlauge nur noch einmal aus h. W. umkristallisiert zu werden braucht, um vollkommen reines Salz in oft 10 bis 12 cm langen farblosen Säulen zu liefern. A. CLAUS (*Ann.* **179**, (1875) 112). Es sind 6 T. 95%ig. A. und 8 T. NH_3, D. 0.912, mit 3.5 bis 4 T. CS_2 in Rk. zu bringen. Größere Mengen von A. und NH_3 erhöhen die Ausbeute (2.8 T.) nicht. J. SCHULZE (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, 518; *J. B.* **1883**, 473). Man läßt CS_2 in einem dicht schließenden Gefäße 3 bis 4 Stunden lang bei 110° auf 25%ig. wss. NH_3 einwirken, scheidet den nicht gebundenen CS_2 ab und dampft die Lsg. des NH_4SCN bis zum Kp. (120°) ein. J. TSCHERNIAC u. H. GÜNZBURG (*Chem. Ind.* **1**, 400; *J. B.* **1878**, 1123; *Dingl.* **235**, 136; *J. B.* **1880**, 1279); H. GÜNZBURG u. J. TSCHERNIAC (*Dingl.* **245**, 214; *J. B.* **1882**, 1409). Die Rk. verläuft nach: $CS_2 + 4NH_3 = NH_4SCN + (NH_4)_2S$; der bei der Rk. entstehende H_2S übt einen großen Druck aus, der die Ausführung des Prozesses schwierig macht. J. T. CONROY (*J. Soc. Chem. Ind.* **15**, 8; *Ber.* **29**, *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694). — 6. Man leitet NH_3 in ein Gemisch von W. mit einer Lsg. von CS_2 in Petroleum, trennt die konz. Lsg. von Ammoniumsulfokarbonat von dem Petroleum und kocht so lange, bis das gesamte $(NH_4)_2S$ entwichen ist. H. N. WARREN (*Chem. N.* **62**, (1890) 252; *C.-B.* **1891** I, 31). — 7. Man erhitzt ein Gemisch von CS_2, gesättigter $(NH_4)_2S$-Lsg., wss. NH_3 und, um eine innigere Mischung zu bewirken, etwas fettem Öl (2% bis 3% des angewandten CS_2) einige Stunden lang auf 90° bis 100°, trennt die nun klare ammoniakalische Fl. von dem oben schwimmenden Öl, entfernt durch Dest. das $(NH_4)_2S$, welches zu neuen Darstt. direkt benutzt werden kann, und verdampft den Rückstand zur Kristallisation. A. GÉLIS (*Franz. P.* 6. Juni **1860**; *J. Pharm. Chim.* [3] **39**, 95; *Répert. Chim. appl.* **3**, 146; *J. B.* **1861**, 340). S. a. PAYEN (*Ann. Conserv.* **3**, 50; *Dingl.* **168**, 219 *C.-B.* **1863**, 583; *J. B.* **1863**, 746). — 8. Man vermischt eine Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ mit einem kleinen Überschusse von KSCN, zers. die konz. Fl. nach der

Ausfällung des K_2SO_4 durch A., durch NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ und dampft das Filtrat ein. F. BRAUN (*Z. Chem.* [2] 2, 287; *C.-B.* **1866**, 245; *J. B.* **1866**, 293). — 9. Aus Steinkohlengas. Das rohe wird nach der Kondensation von Teer und nach der Kühlung durch einen Skrubber geleitet, der freien S, am besten in Pulverform, und W. oder ammoniakalische Fll. enthält. Letztere sättigen sich schnell mit NH_3 und nehmen dann keins mehr auf, ausgenommen in der Form von Rhodanid. In diesem Skrubber wird jedoch ein Teil des NH_3 und des H_2S des Leuchtgases mit dem freien S zu $(NH_4)_2S_x$ verbunden, welches sich seinerseits wieder mit dem im Gase enthaltenen HCN zu NH_4SCN vereinigt. THE BRITISH CYANIDES COMP. LTD. (*D. R.-P* 136397 (1901); *C.-B.* **1903** I, 114). Darst. aus Gaswasser: C. F. WOLFRUM (*D. R.-P.* 40215 (1886); *Ber.* **26**, (1887) *Ref.* 666; *J. B.* **1887**, 2668). — Vgl. a. noch M. ARNU (*Chem. Ind.* **5**, (1882) 375; *Ber.* **16**, (1883) 418; *J. B.* **1883**, 1772).

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Kristallisiert beim Verdunsten der konz. wss. Lsg. über H_2SO_4 in wasserfreien, glänzenden Tafeln aus. MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63). Aus absol. A. wasserhelle Blättchen. LIEBIG. Monoklin. a : b : c = 2.035 : 1 : 2.367. β = 117°02′. Rechtwinkelige Tafeln von a{100}, an den Kanten c{001}, m{110}, ρ{10$\bar{1}$}. (100) : (110) = *61°07′; (100) : (001) = *62°58′; (100) : (10$\bar{1}$) = *51°30′; (001) : (110) = 77°19′; (10$\bar{1}$) : (110) = 72°30′. Vollkommen spaltbar nach a und ρ. Negative Doppelbrechung, starke, geneigte Dispersion der optischen Axen. Die 1. Mittellinie bildet mit der normalen von (10$\bar{1}$) einen scheinbaren Winkel von etwa 18° gegen die c-Achse. B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**, 135; *C.-B.* **1903** II, 1052). S. a. P. GROTH (*Chem. Kryst., Leipzig* **1908**, II, 3). — Spez. Gew.: 1.299 bzw. 1.316 bei 13°, F. W. CLARKE u. W. L. DUDLEY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **14**, 281; *J. B.* **1877**, 43); 1.316, H. SCHRÖDER (*Ber.* **11** (1878) 2215; *J. B.* **1879**, 32); 1.305. B. GOSSNER. — Schmp. 170° (aus W.), VÖLCKEL; 145° (aus A.), LIEBIG; 159°, J. E. REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 1; *Chem. N.* **19**, 7; *Ber.* **2**, 44; *Ann.* **150**, 255; *Z. Chem.* [2] **5**, 99; *C.-B.* **1869**, 369; *J. B.* **1869**, 644); 169°, B. GOSSNER; ungefähr 149°. A. FINDLAY (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 49; *J. Chem. Soc.* **85**, 403; *C.-B.* **1904** I, 1069 u. 1405). — Bildungswärme: HSCN + NH_3 . . . . + 12550 cal.; N + H_4 + S + CN = NH_4SCN (fest) . . . + 59100 cal. A. JOANNIS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **26**, (1882) 482; *J. B.* **1881**, 1120). HSCN (verd.) + NH_3 (verd.) . . . . . . + 12550 cal. (bei 14.5°); N + H_4 + S + CN = NH_4SCN (fest) . . . . + 59120 cal. A. JOANNIS (*Compt. rend.* **94**, 797; *Ber.* **15**, 917; *J. B.* **1882**, 128). Aus den Elementen: + 56.8 Kal. C. MATIGNON (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28**, 70; *C.-B.* **1893** I, 345). — Lösungswärme: —5670 cal. (bei 12°). A. JOANNIS. — Umwandlungswärme: 2.1 Kal. C. MATIGNON. — Verbrennungswärme: (bei konstantem Vol.): + 344.0 Kal. C. MATIGNON.

Etwas zerfließlich, MEITZENDORFF; aus absol. A. kristallisiert, nicht zerfließlich, LIEBIG; zerfließlich, GMELIN; sehr zerfließlich. B. GOSSNER. — Ll. in W. und Alkohol. GMELIN. In 100 T. W. lösen sich bei 0° 122.1 T., bei 20° 162.2 T. FR. RÜDORFF (*Ber.* **2**, 70; *J. B.* **1869**, 57). Eine bei gewöhnlicher Temp. gesättigte Lsg. hat D. 1.138. 50 ccm davon enthalten 34.58 g NH_4SCN oder 26.85 g HSCN. P. KLASON. (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, 67; *Ber.* **20**, *Ref.* 550; *J. B.* **1887**, 646). — Beim Auflösen von NH_4SCN in dem gleichen Gew. W. tritt das Maximum der Temp.-Erniedrigung ein; mit 1386 Gran Salz sinkt die Temp. von + 17° auf —12°. FR. CLOWES (*Chem. N.* **13**, 76; *Z. Chem.* [2] **2**, 190; *J. B.* **1866**, 293). Beim Lösen von 105 T. NH_4SCN in 100 T. W. sinkt die Temp. von 13.2° auf —18.0°. FR. RÜDORFF (*Ber.* **2**, 70; *J. B.* **1869**, 57; *Pogg.* **145**, 599; *J. B.* **1871**, 33). — Ll. in fl. SO_2 zu einer farblosen Fl. P. WALDEN (*Ber.* **32**, 2864; *C.-B.* **1899** II, 1089). — L. in Methylacetat. A. NAUMANN (*Ber.* **42**, 3789; *C.-B.* **1909** II, 1837).

Hydrolyse nach A. Naumann u. A. Rücker (*J. prakt. Chem.* [2] **74**, 251; *C.-B.* **1906** II, 1634):

Destillat No.	t °	Barometer mm	Zeit Min.	Destillatmenge ccm	ccm n/100. Säure verbraucht für Destillat	ccm n/100. Säure verbraucht für Vorlage	25 ccm Destillat verbrauchen ccm n/100. Säure
				2 Mol.			
1	99.2	743	7	24.95	13.00	0.05	13.08
2	99.2	743	7	25.10	10.37		10.33
3	99.2	743	7	25.15	9.58		9.51
4	99.3	743	7	24.85	8.73		8.78
5	99.3	743	7	25.05	8.37		8.33

Die Hydrolyse ber. sich für 4 n. NH_3-Gehalt der Lsg. zu 0.0208. A. Naumann u. A. Rücker. — Leitfähigkeit in fl. SO_2 nach P. Walden:

v	17.4	27.5	42.7	66.8
μ	8.62	8.61	9.07	10.1

Leitfähigkeit in C_2H_5OH bei 18°: μ ∞: 38.0. P. Dutoit u. H. Rappeport (*J. Chim. Phys.* **6**, 545; *C.-B.* **1908** II, 1560). — Leitvermögen (reziproke S.-E.) in Aceton bei 18°: 171. P. Dutoit u. A. Levier (*J. Chim. Phys.* **3**, 435; *C.-B.* **1905** II, 874). Nimmt mit der Zeit ab. P. Dutoit u. L. Gagnaux (*J. Chim. Phys.* **4**, 261; *C.-B.* **1906** II, 675). — Leitfähigkeit in H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, Aceton und ihren binären Gemischen: S. Szerkoff (*J. russ. phys. Ges.* [*Physik. Teil*] **40**, (1908) 399; **41**, (1909) 1; *C.-B.* **1909** I, 1452).

e) *Chemisches Verhalten.* — Schm. beim Erhitzen zu einer farblosen Fl., fängt bei 160° an, sich zu zers., färbt sich allmählich braun, entwickelt CS_2, H_2S und NH_3, scheidet allmählich immer mehr einer gelbgrauen M. ab, die u. Mk. durchsichtig und kristallinisch erscheint, und erstarrt bei genügendem Erhitzen allmählich ganz zu gelbem Mellon. Liebig (*Ann.* **23**, (1845) 330). Erhitzt man nicht stark genug, so hinterbleibt ein Rückstand, welcher sich als eine Verb. von Mellon mit wechselnden Mengen von NH_3 betrachten läßt, wie z. B. das Melam. Aber es geht, wenn die Feuchtigkeit und die Luft vollständig abgehalten wird, keine Spur von Persulfocyansäure und von NH_4SCN über, und es sublimiert weder freier S, noch bleibt S im Rückstande. Liebig. Erhitzt man nur bis zum Erstarren und wäscht den Rückstand mit k. W., so nimmt dieses fortwährend die Eigenschaft an, Ferrisalz-Lsgg. blutrot zu färben. Mit k. verd. KOH bildet der Rückstand der Dest. eine Lsg. von KSCN und liefert einen unl., von S freien Stoff, welcher beim Auskochen mit W. ein Filtrat liefert, das beim Erkalten einige weiße Flocken (u. Mk. ein Gemenge von weißen Flocken und Nadeln) absetzt. Löst man den Dest.-Rückstand in h. KOH und dampft ab, so zerfällt er in Melam und Ammelin. Liebig. Dem NH_4SCN ganz entsprechend verhält sich bei der Dest. ein völlig trockenes Gemenge von 1 T. KSCN und 2 T. NH_4Cl. Die Zers. beginnt schon kurz über 100° und ist um so vollständiger, je langsamer man die Temp. steigert. Auch hier entstehen nur CS_2, H_2S und NH_3. Letzteres entweicht aber nicht frei, sondern es sublimieren Kristalle von $(NH_4)_2S$, und es hinterbleibt, neben KCl, Melam, welches HCl (aus einem Teil des NH_4Cl) gebunden enthält. [Vgl. a. die obige Angabe von Liebig.] Gmelin. Liebig (*Ann.* **10**, (1834) 10; **53**, (1845) 333). — Verwandelt sich beim Erhitzen, J. E. Reynolds (*Chem. N.* **15**, 287; *Bull. soc. chim.* [2] **8**, 33; *J. B.* **1867**, 378); bei zweistündigem Erhitzen auf 170° in einer Flasche in $CS(NH_2)_2$. Bei allmählicher Steigerung und genauer Einhaltung der Temp. bildet sich kaum eine Spur von CS_2 und nur wenig $(NH_4)_2S$. J. E. Reynolds (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 1; *Chem. N.* **19**, 7; *Ann.* **90**, 255; *Z. Chem.* [2] **5**, 99; *Ber.* **2**, 44; *C.-B.* **1869**, 369; *J. B.* **1869**, 644). S. a. A. Claus (*Ber.* **4**, 145; **6**, 727; *J. B.* **1871**, 734; **1873**, 763); J. Volhard (*Ber.* **7**, 92; *J. prakt. Chem.* [2] **9**, 10; *J. B.* **1874**, 815); G. Carrarra (*Gazz. chim. ital.* **22** I, 343; *Ber.* **25**, *Ref.* 637; *C.-B.* **1892** II, 39); Th. Stewart Patterson u. A. Mc Millan (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 135; *J. Chem. Soc.* **93**, 1041; *C.-B.* **1908** II, 508). Die Umlagerung erfolgt bei 170°, bis nach 45 Min. ein Maximum von 24.7% erreicht ist. Bei

182° geht die Umlagerung zuerst schneller vor sich, die zur Erreichung des Maximaleffektes erforderliche Zeit aber bleibt im wesentlichen dieselbe. Beim 40 Min. langen Erhitzen von ungefähr 1 kg NH_4SCN auf 170° konnten aus der langsam abgekühlten M. kristallinische Aggregate von der Zus. $CS(NH_2)_2,3NH_4SCN$ abgeschieden werden. J. E. REYNOLDS u. E. A. WERNER (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 207; *C.-B.* **1903** I, 77). Eine bei 150° bis 170° bereitete Schmelze enthält immer NH_4SCN und $CS(NH_2)_2$ Man kann NH_4SCN nicht schm., ohne daß durch Zers. Gewichtsverlust eintritt. J. VOLHARD; G. DELITSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, 1; *J. B.* **1874**, 816). Die Umwandlung geht bei Tempp. bis 110° nur sehr langsam vor sich. J. WADDELL (*J. Phys. Chem.* **2**, (1898) 525; *C.-B.* **1899** I, 558). — Geht bei 220° unter Entw. von CS_2 und NH_3 in Guanidinrhodanid über, G. DELITSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **8**, 240; *J. B.* **1873**, 687); bei 100- bis 120-stündigem Erhitzen auf 170° oder bei 20-stündigem Erhitzen auf 180° bis 190° neben $(NH_4)_2CS_3$. J. VOLHARD; G. DELITSCH (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, 1; *J. B.* **1874**, 816). — Wenn NH_4SCN schnell bis auf 250° erhitzt und bis zum Festwerden der ganzen M. bei dieser Temp. gehalten wird, bilden sich Melam und Melaminrhodanid. A. CLAUS u. LINDHORST (*Ber.* **9**, 1915; *J. B.* **1876**, 747). S. a. A. SMOLKA u. A. FRIEDREICH (*Monatsh.* **10**, 86; *Ber.* **22**, *Ref.* 334; *C.-B.* **1889** I, 715). — Verhalten bei der trockenen Dest.: Vgl. besonders: LAURENT u. GERHARDT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **19**, (1847) 97); GERHARDT (*Compt. rend.* **18**, 159; *J. prakt. Chem.* **31**, (1844) 438); VÖLCKEL (*Pogg.* **61**, (1844) 353; **63**, (1844) 106; **65**, (1845) 312); GMELIN (a. a. O., 460 u. 461).

Bei der Elektrolyse einer gesättigten Lsg. unter Anwendung von Pt-Elektroden scheiden sich (am reichlichsten bei 50°) gelbe Flocken von Pseudoschwefelcyan an der Anode aus, neben einer gelben Verb. mit sauren Eigenschaften, wahrscheinlich Persulfocyansäure. Schwache Lsgg. ergeben nur ganz unbedeutende Mengen von Pseudoschwefelcyan. Neben diesem erhält man bei Anwendung von Kohlenelektroden viel freien S; sind die Elektroden aus Pb, so entsteht $Pb(SCN)_2$, indem freies NH_3 entweicht. A. LIDOW (*J. russ. phys. Ges.* **1884** I, 271; *Bull. soc. chim.* [2] **42**, 316; *Ber.* **17**, *Ref.* 252; *J. B.* **1884**, 482 u. 1847). S. a. S. 799. — Die wss. Lsg. zerfällt in der Wärme in NH_3 und HSCN, J. E. REYNOLDS (*Chem. N.* **15**, 287; *Bull. soc. chim.* [2] **8**, 33; *J. B.* **1867**, 378); bei Tempp. bis 110° nur sehr langsam zu $CS(NH_2)_2$, J. WADDELL; in $^n/_{10}$.-Lsg. zwischen 140° und 175° nicht. P. DUTOIT u. L. GAGNAUX (*J. Chim. Phys.* **4**, 261; *C.-B.* **1906** II, 675).

Bei der Einw. einer alkoh. Lsg. von J entsteht Pseudoschwefelcyan. F. BEILSTEIN u. A. LETNII (*Ber.* **8**, 767; *J. B.* **1875**, 723). — Durch H_2O_2 wird bei Ggw. von $CaCO_3$ und $MnCl_3$ schnell eine meßbare Menge Nitrit gebildet. J. H. KASTLE u. E. ELVOVE (*Am. Chem. J.* **31**, 550; *C.-B.* **1904** II, 54). — Einw. von H_2SO_4 s. S. 800. — Trockener HCl gibt mit schm. NH_4SCN: CS_2, HCN, Persulfocyansäure, Disulfocyansäure, NH_4Cl und Melamin. P. KLASON (*J. prakt. Chem.* [2] **35**, 400; *Ber.* **20**, *Ref.* 317; *J. B.* **1887**, 643). — Mischt man Lsgg. von NH_4SCN (oder KSCN) mit H_2SeO_3, so scheidet sich, besonders schnell beim Erwärmen, die rote Modifikation des Se aus. Läßt man auf die Mischung in der Kälte HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 oder am besten HCl einwirken, so entsteht bei gewöhnlicher Temp. ein voluminöser, kristallinischer Nd. von rhodanseleniger Säure (disulfocyanseleniger Säure), $2HSCN, H_2SeO_3$, wahrscheinlich nach: $NH_4SCN + HCl = HSCN + NH_4Cl$ und: $2HSCN + H_2SeO_3 = 2HSCN,H_2SeO_3$. W. N. IWANOFF (*Chem. Ztg.* **32**, 468; *J. russ. phys. Ges.* **40**, 661; *C.-B.* **1908** I, 2025; II, 687). — Einw. von CoO: A. WERNER (*Ber.* **40**, 765; *C.-B.* **1907** I, 1112). — Von ZnO und Ag_2O: A. FLEISCHER (*Ann.* **179**, 225; *J. B.* **1875**, 239). — Von HgO: A. FLEISCHER; J. TRAUBE (*Ber.* **18**, 461; *J. B.* **1885**, 632). — Hydrolyse wss. Lsgg. bei Ggw. von Metallhydroxyden: H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **58**, 265; *C.-B.* **1908** II, 775). — Einw. auf N_2H_4,H_2SO_4: M. FREUND u. S. WISCHEWIANSKY (*Ber.* **26**, (1893) 2877; *C.-B.* **1894** I,

147). — Bei der Einw. von $LiNO_3$ auf die Lsg. in Methylacetat entsteht ein flockiger kristallinischer Nd. von NH_4NO_3 nach: $NH_4SCN + LiNO_3 = NH_4NO_3 + LiSCN$. Die Ausscheidung ist aber nicht vollständig. A. Naumann. — Einw. auf $KMnO_4$: E. Mulder u. J. A. Roorda Smit (*Ber.* **7**, 1636; *J. B.* **1874**, 785). Die grüne Lsg. von $MnCl_2$ in Ae. wird durch NH_4SCN schön rot gefärbt. Wss. Lsgg. von $CoCl_2$ werden ebenfalls rot, bei Ggw. von Ae. jedoch intensiv blau, wodurch ein Gehalt von Co in $MnCl_2$ entdeckt werden kann. Lsgg. von Molybdänsäure und Wolframsäure in HCl nehmen eine rote Färbung an, die beim Schütteln mit Ae. in diesen übergeht. CrO_3 gibt ein Prod., das Ae. mit brauner Farbe löst. Lsgg. von Alkalifluoriden führen in allen Fällen Entfärbung herbei. J. Nicklès (*J. Pharm. Chim.* **9**, 273; *J. B.* **1869**, 927). S. a. T. T. Monell (*Am. Chemist* **6**, 370; *J. B.* **1876**, 1009). — Löst AgCl in beträchtlichen Mengen auf, scheidet es aber beim Verd. mit W. wieder aus. R. E. Liesegang (*Phot. Arch.* **35**, 97; *C.-B.* **1894** I, 896). — Einw. auf $NaAuCl_4$: S. Kern (*Chem. N.* **33**, 243; *J. B.* **1876**, 319). — Überführung in $K_4Fe(CN)_6$: B. Alander (*Dingl.* **226**, 318; *J. B.* **1877**, 1154; **1878**, 1124); J. Tscherniac u. H. Günzburg (*Chem. Ind.* **1**, 400; *J. B.* **1878**, 1123; *Dingl.* **235**, 136; *J. B.* **1880**, 1279).

Einw. auf Chloralhydrat: M. Nencki u. F. Schaffer (*J. prakt. Chem.* [2] **18**, 430; *J. B.* **1878**, 613). — Auf Monochloraceton: J. Tscherniac u. C. H. Norton (*Ber.* **16**, 345; *J. B.* **1883**, 474). — Auf Monobromaceton: T. H. Norton u. J. H. Westenhoff (*Am. Chem. J.* **10**, 213; *Ber.* **21**, *Ref.* 570; *J. B.* **1888**, 1565). — Auf $H.CO_2H$: J. Schulze (*J. prakt. Chem.* [2] **27**, 512; *J. B.* **1883**, 1019). — Auf $(CH_3.CO)_2O$: M. Nencki u. W. Leppert (*Ber.* **6**, 902; *J. B.* **1873**, 296). — Auf $CH_3.CO_2H$: J. Schulze. — Auf Chlorkohlensäureester: L. Henry (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, 464; *J. B.* **1874**, 555); G. Delitsch (*J. prakt. Chem.* [2] **10**, 116; *J. B.* **1874**, 555). — Auf Chloressigsäuren: M. Nencki (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 1; *J. B.* **1877**, 679); J. H. Jäger (*J. prakt. Chem.* [2] **16**, 17; *J. B.* **1877**, 680). — Auf α-Chlorpropionsäure: J. Berlinerblau (*Ber.* **19**, 124; *J. B.* **1886**, 533). — Auf Salpeteräther: A. Claus (*Ber.* **4**, 145; *J. B.* **1871**, 734). — Auf Aethylamin- und Amylaminchlorhydrat: P. de Clermont (*Compt. rend.* **84**, 351; *Bull. soc. chim.* [2] **27**, 198; *J. B.* **1877**, 431). — Auf Dicyandiamid: B. Rathke (*Ber.* **18**, 3102; *J. B.* **1885**, 633). — Verhalten gegen $CS(NH_2)_2$: J. E. Reynolds u. E. A. Werner (*Proc. Chem. Soc.* **18**, (1902) 207; *J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1; *C.-B.* **1903** I, 77 u. 447); A. Findlay (*Proc. Chem. Soc.* **20**, 49; *J. Chem. Soc.* **85**, 403; *C.-B.* **1904** I, 1069 u. 1405). — Einw. auf Knallquecksilber: A. Steiner (*Ber.* **9**, 787; *J. B.* **1876**, 744); E. Carstanjen u. A. Ehrenberg (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, 232; *J. B.* **1882**, 373); A. Ehrenberg (*J. prakt. Chem.* [2] **28**, 56; [2] **30**, 38; *J. B.* **1883**, 473; **1884**, 481). — Auf $C_6H_5.COCl$: G. Benson u. H. W. Hillyer (*Am. Chem. J.* **26**, 373; *C.-B.* **1901** II, 1117). — Auf $C_6H_5.NH_2$: H. Schiff (*Ann.* **148**, (1868) 338; *Ber.* **9**, (1876) 584); Ph. de Clermont (*Ber.* **9**, (1876) 1133); B. Rathke (*Ber.* **18**, 3102; *J. B.* **1885**, 632). — Auf $C_6H_5.NH_3Cl$: Ph. de Clermont (*Ber.* **8**, (1875) 1596; **9**, (1876) 446, 1133; *Compt. rend.* **82**, 512; *Bull. soc. chim.* [2] **25**, 242; *J. B.* **1876**, 758). — Auf Dinitromonobrombenzol: P. T. Austen (*Ber.* **8**, 1183; *J. B.* **1875**, 369). — Auf p-$C_6H_4.CH_3.NH_3Cl$: Ph. de Clermont u. E. Wehrlin (*Compt. rend.* **83**, 347; *Bull. soc. chim.* [2] **26**, 125; *Ber.* **9**, 1435; *J. B.* **1876**, 758).

f) *Physiologisches Verhalten.* — Wird durch das Blut, wie auch durch das Lymphgefäßsystem resorbiert. K. B. Lehmann (*Arch. Physiol.* **33**, 188; *J. B.* **1884**, 1474). S. a. J. H. Kastle u. E. Elvove (*Am. Chem. J.* **31**, 550; *C.-B.* **1904** II, 54). — Einw. auf das Pflanzenwachstum: O. Kohlrausch (*Dingl.* **212**, 425; *J. B.* **1874**, 897); J. E. Reynolds (*Chem. N.* **46**, 271; *J. B.* **1882**, 1142). — Nitrifikation: J. H. M. Munro (*J. Chem. Soc.* **49**, 632; *Monit. scient.* [3] **16**, 1161; *J. B.* **1886**, 2092); J. H. Kastle u. E. Elvove.

g) *Verwendung.* — Als Reagens in der $(NH_4)_2S$-Gruppe. C. Zimmermann (*Ann.* **199**, 1; *Ber.* **12**, 2254; *J. B.* **1879**, 1051). — In der Volumetrie. J. Volhard (*J. prakt. Chem.* [2] **9**, 217; *Dingl.* **214**, 398; *N. Repert.* **23**, 203; *Z. anal. Chem.* **13**, 171; *J. B.* **1874**, 998; *Ann.* **190**, 1; *J. B.* **1877**, 1074; *Ber.* **11**, (1878) 145). S. a. F. A. Falck (*Ber.* **8**, 12; *J. B.* **1875**, 922); R. Henriques (*Chem. Ztg.* **16**, 1597; *C.-B.* **1892** II, 991). — Zur volumetrischen Best. des Alkoholgehaltes geistiger Fll. T. T. Monell (*Am. Chemist* **6**, 370; *J. B.* **1876**, 1009). — In der Sprengstofftechnik. Rheinische Dynamitfabrik (*D. R.-P.* 148203 (1901); *C.-B.* **1904** I, 773).

Gef. 23.23 % NH_4 (ber. 23.66). Meitzendorff.

D. Hydroxylaminrhodanid. — Bringt man äqu. Mengen von NH_2OH,H_2SO_4 und $Ba(SCN)_2$ in k. gesättigter wss. Lsg. zusammen, so zeigt das Filtrat alle Rkk. sowohl des NH_2OH als des HSCN. Beim Eindampfen des Filtrats tritt sofort unter heftiger Gasentwicklung Abscheidung von S ein. Dagegen läßt sich die klare Lsg. in der Luftleere bei 40° ziemlich stark konzentrieren. Diese Operation muß unterbrochen werden, sobald die Fl. sich trübt. Sie enthält dann noch immer Hydroxylaminrhodanid. Wird sie jetzt im luftleeren Exsikkator bei gewöhnlicher Temp. eingedunstet, so tritt nach einigen Tagen ebenfalls Zers. ein, indem die Fl. sich gelb färbt, SO_2 entwickelt und S abscheidet. Sehr schnell erfolgt dieselbe Zers. der konz. Lsg. auf dem Wasserbade unter heftigem Aufschäumen. Die M. entwickelt plötzlich SO_2, und die Erwärmung ist so heftig, daß Glas- und Porzellangefäße in der Regel springen. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, ist NH_2OH völlig verschwunden, und der Rückstand bildet eine durch S gelb gefärbte M., die auf dem Wasserbade zähflüssig ist und beim Erkalten erstarrt. Sie enthält $(NH_4)_2SO_4$, NH_4SCN und Ammoniumamidosulfonat. Wahrscheinlich entweicht bei der Zers. auch N, der aber nicht direkt nachgewiesen wurde. H. VON DER KALL (*Ann.* **263**, 266; *C.-B.* **1891** II, 462).

KOHLENSTOFF UND SELEN.

I. Selenkarbide.

A. C_5Se. — Aus der Lsg. von $C_9Se_4Br_2$ in NaOH scheidet HCl beim Neutralisieren einen braunen, flockigen Nd. aus. Er wird mit h. W. gewaschen, dann mit CS_2, schließlich mit Ae. ausgekocht und längere Zeit bei 120° bis 130° getrocknet.

Dunkelviolettbraunes Pulver. U. Mk. körnige Stücke mit muscheligen, glänzenden Bruchflächen. Weder sublimierbar noch schmelzbar. Verglimmt auf dem Platinbleche und hinterläßt eine Spur von Rückstand. (Wahrscheinlich eine Verunreinigung mit Na-Salz; hiervon wird auch der Br-Gehalt herrühren.) Ll. in h. konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe, die bei längerem Erhitzen immer mehr und mehr verschwindet. L. mit rotbrauner Farbe in konz. NaOH; aus dieser Lsg. durch Neutralisieren mit HCl wieder ausfällbar. — Konstitution: $C\begin{matrix}\diagup C:C:Se \\ \diagdown C:C:Se\end{matrix}$. — Gef. 25.6% C, 72.8 bzw. 72.9 Se (0.15 H, Spuren Br) (ber. 27.5, 72.5). A. VON BARTAL (*Chem. Ztg.* **30**, 810; *C.-B.* **1906** II, 948).

B. C_4Se. — 1 Mol. CBr_4 wird mit 2 Mol. rotem amorphen Se verrieben und in einem Fraktionierkolben erhitzt. Bei 160° bis 190° geht eine kleine Menge einer rotgelben Fl. über, bei 190° Anteile, die im Rohre zu einer roten M. erstarren. Zurück bleibt ein schwarzgraues, amorphes Pulver, das zunächst mit Phenol ausgekocht und dann mit A., CS_2 und Ae. behandelt wird. Es stellt dann $C_9Se_4Br_2$ dar, das mit höchstkonz. NaOH erschöpfend erhitzt wird. Das zurückbleibende C_4Se wird mit h. W. sehr gut ausgewaschen, getrocknet, mit CS_2, A. und zuletzt Ae. in der Hitze behandelt und schließlich einige Stunden bei 120° bis 130° getrocknet.

Schwarzes amorphes Pulver. Nur l. in h. konz. H_2SO_4, schwer, aber vollständig mit ganz hellbrauner Farbe. Nicht schmelzbar; zers. sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche und verglimmt schließlich, ohne einen Rück-

stand zu hinterlassen. — Ist scheinbar sehr schwierig frei von Br zu erhalten. — Konstitution: $\begin{array}{l} C:C\diagdown \\ \| \quad\quad >Se. \\ C:C\diagup \end{array}$ — Gef. 36.2 % C, 61.3 Se (mit 0.9 Br Summe 98.4) (ber. 37.9, 62.1). A. VON BARTAL.

C. CSe_2. a) *Bildung.* — 1. Bei der Einw. von feuchtem CCl_4-Dampf auf P_2Se_5. Der durch die Einw. des Wasserdampfes entstehende H_2Se setzt sich mit dem CCl_4 um nach: $CCl_4 + 2H_2Se = CSe_2 + 4HCl$. Durch Überleiten von SeO_2 über lebhaft glühende Kohlen oder durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem $K_4Fe(CN)_6$ mit überschüssigem Se ist Verb. C) nicht zu erhalten. B. RATHKE (*Habilitationsschrift, Halle* **1869**; *Ann.* **152**, 199; *Z. Chem.* [2] **5**, 720; *J. B.* **1869**, 209). — 2. Bei Einw. von CCl_4 auf Cadmiumselenid in ganz kleinen Mengen. Kann so nicht rein dargestellt werden. A. VON BARTAL (*Chem. Ztg.* **30**, 1044; *C.-B.* **1906** II, 1637).

b) *Darstellung.* — CCl_4 ist unter einer hohen Schicht von W. in einem Kolben enthalten, welcher einerseits mit einem H-Entwickler, anderseits mit einem im vorderen Teile P_2Se_5 enthaltenden weiten Verbrennungsrohre verbunden ist, und außerdem mit einem bis auf den Boden gehenden, gewöhnlich durch Kautschukrohr und Glasstopfen verschlossenen, zum Zurückgießen des Destillats dienenden Glasrohr versehen ist. An das hintere Ende des Verbrennungsrohrs ist durch einen Kork eine lange, ziemlich weite, schräg abwärts geneigte Glasröhre angefügt, die durch den Kork eines in k. W. stehenden leeren Kolbens geht, dessen zweite Durchbohrung einen mit einem Kork verschlossenen, bis auf den Boden des Kolbens reichenden Heber enthält, während in der dritten ein senkrechtes Kühlrohr steckt, welches mit Waschapparaten in Verbindung steht, die nacheinander W., wss. und alkoh. KOH enthalten, um HCl, H_2Se und etwa nicht kondensiertes CSe_2 zu absorbieren. Man füllt den Apparat mit H, erhitzt das Rohr mit P_2Se_5 zu beginnender Rotglut und läßt CCl_4 unter fortwährendem Durchleiten eines langsamen H-Stromes gelinde sieden. CCl_4 zerfällt größtenteils in C_2Cl_6 und Cl, welches aus P_2Se_5 und H_2Se viel $SeCl_4$ bildet. Man darf nicht zu stark erhitzen, da sonst CCl_4 fast ganz in C_2Cl_6 verwandelt wird, doch auch nicht zu schwach, da sich sonst kein CSe_2 bildet; das Destillat muß immer durch $SeCl_4$ stark rot gefärbt sein. Man setzt die Behandlung mehrere Tage lang unter beständigem Zurückgießen des übergegangenen CCl_4 fort, bis dessen Vol. sich auf $^1/_5$ vermindert hat, schüttelt dann mit W. und kocht am Rückflußkühler mehrere Stunden lang, um das $SeCl_4$ zu zers., trocknet mit $CaCl_2$ und destilliert. Der Kp. steigt von 77° bis über 100°. Der um 90° siedende Anteil enthält die größte Menge CSe_2, doch auch dieser nur höchstens $1^1/_2$ % bis 2 %; die Fl. besteht wesentlich aus einer Lsg. von C_2Cl_6 in CCl_4. — Durch Erhitzen von Phosphorselenid mit CCl_4 und W. im geschlossenen Rohr gelang die Darst. nicht. B. RATHKE.

c) *Eigenschaften.* — Die CSe_2 enthaltende Fl. ist grünlichgelb und riecht sehr unangenehm, in sehr großer Verd. CS_2-ähnlich, in größerer Konz. sehr stechend und heftig zu Tränen reizend. Entfernt man durch Zusatz von W. den CCl_4, so zeigt die knoblauchartig riechende, klare, wss. Fl. nach dem Versetzen mit HCl und längerem Stehen den Geruch des CSe_2 und färbt sich allmählich dunkler. Beim Erwärmen überzieht sich der Hals des Kolbens mit einer dünnen, glänzenden, hellbraun gefärbten, Se-haltigen Haut, welche sehr schwer flüchtig und in allen Lösungsmitteln unl. ist, und in der Fl. scheidet sich eine zusammengeballte M. aus, die, für sich destilliert, Selenxanthogensäureäthylester, $C_5H_{10}Se_2O$, gibt. Die CSe_2-haltige Fl. färbt sich beim Kochen mit KOH durch B. von K_2Se schnell dunkelbraun; mit alhoh. KOH tief rot; gibt mit konz. abs. alkoh. KOH gelbe Nadeln von Kaliumselenxanthogenat. B. RATHKE. — Der Rettig-

geruch von erhitztem Se ist wahrscheinlich auf spurenhaftes Auftreten von CSe_2 zurückzuführen, da einerseits der Geruch nur beim Erhitzen auf Kohle auftritt, andererseits CSe_2 in äußerster Verd. tatsächlich einen ganz ähnlichen Geruch besitzt. B. RATHKE (*Ber.* **36**, 600; *C.-B.* **1903** I, 688).

II. Selenocyanide.

A. *Selenocyanide im allgemeinen.* — 1. Beim Zusammenschmelzen von Se mit Cyaniden, speziell KCN. BERZELIUS (*Schw.* **31**, (1820) 60); W. CROOKES (*Chem. Soc. Quart. J.* **4**, 12; *Ann.* **73**, 177; *J. prakt. Chem.* **53**, 161; *Pharm. C.-B.* **1851**, 508; *J. B.* **1851**, 379); W. MUTHMANN u. C. SCHRÖDER (*Ber.* **33**, 1765; *C.-B.* **1900** II, 181). — 2. KSeCN läßt sich darstellen durch Lösen von in der Kälte durch SO_2 gefälltem roten Se in wss. KCN. Die Lsg. erfolgt leicht. Dem KCN beigemengtes KCNO kann durch Kochen zers. werden; das KSeCN läßt sich durch A. vom K_2CO_3 trennen. WÖHLER (*Ann.* **119**, 125; *J. prakt. Chem.* **76**, 383; *J. B.* **1858**, 405); O. KYPKE u. J. NEGER (*Ann.* **115**, 207; *Répert. Chim. appl.* **3**, 38; *J. B.* **1860**, 238). — 3. Durch doppelte Umsetzung. W. CROOKES; C. A. CAMERON u. E. W. DAVY (*Chem. N.* **44**, 63; *J. B.* **1881**, 295); A. ROSENHEIM u. M. PRITZE. (*Z. anorg. Chem.* **63**, 275; *C.-B.* **1909** II, 1115).

Meist gut kristallisiert. W. CROOKES; C. A. CAMERON u. E. W. DAVY. Die Alkalisalze lösen sich leicht in W. W. CROOKES. — Einw. von O der Luft, Cl, NO_2 oder HNO_3 auf KSeCN: O. KYPKE u. J. NEGER. — Von NO_2 auf KSeCN: W. MUTHMANN u. E. SCHRÖDER. — Von Cl und Br auf KSeCN: A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **9**, 289; *J. B.* **1886**, 560). — Von J auf KSeCN: A. VERNEUIL (*Bull. soc. chim.* [2] **41**, 18; *J. B.* **1884**, 485). — Von JC_2H_5: H. STOLTE (*Ber.* **19**, 1577; *J. B.* **1886**, 1597). — Von Verbb. der Chloressigsäure: H. FRERICHS (*Arch. Pharm.* **241**, 177; *C.-B.* **1903** II, 103).

HSeCN besitzt ein durch Metalle ersetzbares H-At.; die Salze sind also Me^ISeCN. Sie zeigen große Neigung zur B. von Doppelsalzen. [Näheres s. besonders beim Hg-Salze, ds. Handb. V, 2].

B. *Ammoniumselenocyanid.* NH_4SeCN. — 1. Durch Sättigen der Säure mit NH_3. W. CROOKES. — 2. Läßt sich am leichtesten durch Digerieren einer Mischung von KSeCN und $(NH_4)_2SO_4$ in A. erhalten. C. A. CAMERON u. E. W. DAVY. — 3. Neben anderen Prodd. bei der Einw. von k. W. auf $Se(CN)_2$. A. VERNEUIL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **9**, 289 u. 326; *Compt. rend.* **103**, 144; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, 193; *J. B.* **1886**, 560).

Kleine zerfließliche Nadeln. W. CROOKES. — Gleicht sehr dem NH_4SCN, zers. sich aber sehr leicht. Beim Auflösen in W. findet starke Temp.-Erniedrigung statt. C. A. CAMERON u. E. W. DAVY. — Bei der Einw. von Cl wird eine Verb. $2SeCN,NH_4SeCN$ gebildet. A. VERNEUIL.

KOHLENSTOFF UND BOR.

I. Borkarbide.

A. Allgemeines. — Nach dem Verdampfen von Bor im elektrischen Bogen sieht man die Spitze der Elektrode aus schwarzen Massen eines einfach zusammengesetzten Borkarbids bestehen. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **117**, (1893) 423; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 993; *C.-B.* **1893** II, 909; **1895** I, 143). — Läßt man Bor auf C bei der Temp. des elektrischen Ofens einwirken, so entstehen zwei Verbb.; die eine, B_6C, ist stabil, während die andere (nicht untersuchte) durch ein Gemenge von $KClO_3$ und HNO_3 angegriffen wird. H. MOISSAN (*Compt. rend.* **118**, (1894) 556; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 998; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 239; *C.-B.* **1894** I, 815; **1895** I, 143; *Der elektr. Ofen, 2. Aufl., Berlin* **1900**, 338).

B. B_2C_2. — Beim Erhitzen von B_2O_3 mit C, wahrscheinlich nach: $B_2O_3 + 5C = B_2C_2 + 3CO$. 2000 T. Borax werden in 8000 T. W. aufgel., mit 400 T. konz. H_2SO_4 versetzt und erkalten gelassen. Die schwach glänzenden Kristalle von H_3BO_3 werden gewaschen, getrocknet, geschm. und schließlich schwach geglüht. Gepulverte Elektroden liefern den C. Man mischt gepulvertes B_2O_3 mit überschüssigem Kohlenpulver (z. B. 100 T. B_2O_3 mit 160 T. C) und legt die Mischung gleichmäßig um einen zwei Elektroden verbindenden Kohlenkern. Mit 350 Amp. und 50 Volt beginnt die Einw. bald, indem Gase und Dämpfe entweichen, die Reaktionsmasse erweicht und Ausflüsse stattfinden. Hört die Gasentwicklung auf, so schaltet man den Strom aus und läßt erkalten. Das Karbid findet sich dann durch die ganze Masse zerstreut, z. T. in Form metallisch glänzender, schwarzer, kugeliger, öfters nierenförmiger oder traubiger Gebilde, oder in Formen, welche äußerlich kaum vom beigemengten C unterscheidbar sind. Die graphitähnlichen Massen werden in einem Platintiegel $5^1/_2$ Stunden lang geglüht und nach dem Erkalten gepulvert. Man kocht das schwarze Pulver mit HCl aus, filtriert, wäscht reichlich mit W., kocht den Filterrückstand mit HCl, wäscht wiederum aus, trocknet, behandelt im Platintiegel mit HFl, dampft nahezu zur Trockene, extrahiert vollständig mit W., filtriert und trocknet.

Hat viele der äußeren Eigenschaften des Graphits, schwärzt die Finger, fühlt sich fettig an usw. U. Mk. schwarzbläulich. Setzt man den Objektträger Sonnenstrahlen aus, so erscheinen die Partikelchen durchsichtig und reflektieren das Licht unter Hervorbringung merkwürdiger optischer Effekte in allen möglichen Farben. — Backt bei höherer Temp. zusammen und bildet eine schwammige M., die schmiedbar und walzbar ist. Schm. bei sehr hoher Temp. zu einer metallähnlichen M. — Verbrennt nur schwer in O, aber leichter als das Siliciumkarbid. Verbrennt sehr leicht und bei verhältnismäßig niedriger Temp., wenn es mit $PbCrO_4$ gemischt ist. — Unl. in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von Alkalihydroxyden und -karbonaten beim Schmelzen zersetzt, wobei wahrscheinlich Alkaliborat und Kohle entstehen. — Ist als $\begin{matrix} C \equiv B \\ | \\ C \equiv B \end{matrix}$ zu formulieren. — Gef. 51.20% C (ber. 52.1). O. MÜHLHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* **5**, 92; *C.-B.* **1893** II, 747). — Ist nach S. A. TUCKER u. H. J. W. BLISS (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 605; *C.-B.* **1906** II, 91) ein Gemisch von B_6C mit Graphit.

C. B_6C. — a) *Bildung.* — 1. Kann aus dem sogen. kristallisierten Bor [s. S. 390] durch HNO_3 isoliert werden. A. JOLY (*Compt. rend.* **97**, 456; *Ber.* **16**, 2492; *J. B.* **1883**, 340). — 2. Beim Überspringen des elektrischen Funkens zwischen zwei Kohlen, die ein Gemenge von B_2O_3 und Al-Silikat als Bindemittel enthalten. So immer mit Siliciumkarbid verunreinigt. — 3. Man bringt eine kleine Menge Bor in die Mitte eines elektrischen Bogens zwischen zwei Kohlenelektroden. — 4. Durch Erhitzen von reinem Bor in einem kleinen bedeckten Kohlentiegel im elektrischen Ofen auf 3000°. — 5. Entsteht in geschmolzenen Kristallmassen, wenn man im elektrischen Ofen ein stark borhaltiges Eisenborid im Kohlentiegel erhitzt. Wird zu diesem Versuche Si enthaltendes Roheisen verwendet, so besteht der Rückstand nach der Behandlung mit Säuren aus Silicium- und Borkarbid. — 6. Bringt man ein Gemenge von Zuckerkohle und reinem Bor im elektrischen Ofen mit geschm. Ag oder Cu zusammen, so erhält man sehr deutliche Kristalle von B_6C. — 7. Beim Zusammenschmelzen von B_2O_3 mit C im elektrischen Ofen. S. A. TUCKER u. H. J. W. BLISS (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, 605; *C.-B.* **1906** II, 91); S. A. TUCKER (*D. R.-P.* 206177 (1907); *C.-B.* **1909** I, 960). — 8. Bei der Einw. von mit H vermischtem BCl_3 auf einen elektrisch glühenden Kohlenstab beginnt bei 1450° die B. von

B_6C, das sich als glatter Überzug auf den Stab absetzt. Mit steigender Temp. nimmt die Geschwindigkeit der B. zu, sodaß bei 2150° das Karbid in kristallinischen Massen aus dem Stabe herauswächst; bei 2200° setzt sich B_6C neben freiem Bor an den gekühlten Trägern des Stabes rußähnlich ab. Diese Verteilung des B_6C kann nicht durch eine einfache Verflüchtigung erklärt werden, da B_6C bei 2800° noch vollständig beständig ist. J. N. PRING u. W. FIELDING (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1524).

b) *Darstellung.* — 1. Man kocht das bei den höchsten Tempp. dargestellte kristallisierte Bor [s. S. 390] mit HNO_3 aus. A. JOLY. — 2. Man erhitzt in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen ein Gemenge von 66 T. amorphem Bor und 12 T. Zuckerkohle mit 250 bis 300 Amp. und 70 Volt. Die Rk. ist in 6 oder 7 Minuten beendigt. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man eine schwarze M. vom Aussehen des Graphits mit glänzendem Bruche vor, die Spuren von begonnenem Schmelzen zeigt. Die M. zerfällt nach längerer Behandlung mit rauchender HNO_3, und es hinterbleibt ein kristallinisches Pulver, das man sechsmal der Einw. von $KClO_3$ und HNO_3 unterwirft. Man wäscht mit W. und trocknet. — 3. Man erhitzt ein Gemenge von Fe, B und C im elektrischen Ofen. Die Schmelze, welche einen lebhaft glänzenden Bruch zeigt, liefert bei der Behandlung mit Königswasser einen fast vollständig aus B_6C bestehenden Rückstand. In diesem Falle sind die Kristalle schlecht ausgebildet. Sie enthalten nach sechsmaliger Behandlung mit $KClO_3$ keinen Graphit mehr. — 4. Man stellt ein inniges Gemenge von 66 T. Bor und 12 T. Zuckerkohle her und bringt 15 g davon in einen Kohletiegel mit 150 g grober, ganz reiner Cu-Feile zusammen. Diese darf keinen Sand enthalten, da dieser B. von kristallisiertem Siliciumkarbid bewirken würde. Man erhitzt 6 bis 7 Min. mit 350 Amp. und 70 Volt und findet wenige Augenblicke später in dem Ofen eine hämmerbare geschm. Metallmasse, die das Aussehen von Cu, jedoch mit leicht geschwärzter Oberfläche besitzt. Das Schmelzen geht sehr schnell vonstatten. Man kann leicht in 3 Stunden die zur Gewinnung von ungefähr 200 g B_6C notwendige Menge Cu-Klumpen erhalten. Durch einfache Behandlung mit gewöhnlicher HNO_3 kann man das Karbid in sehr gut kristallisierter Form gewinnen. Zur Entfernung der kleinen Menge Graphit behandelt man sechs- bis achtmal mit trockenem $KClO_3$ und konz. HNO_3, hierauf einige Stunden mit sd. H_2SO_4. Hernach digeriert man noch einmal mit dem Gemenge von $KClO_3$ und HNO_3, wäscht mit W. und trocknet. Man kann auch Ag verwenden. Das Rk.-Prod. zeigt große Reinheit, aber verworrene Kristallisation. Aus Cu erhält man sehr gut ausgebildete, glänzende Kristalle. H. MOISSAN. S. a. H. GAUTIER (*Compt. rend.* **129**, 595; *C.-B.* **1899** II, 1042). — 5. Man schm. B_2O_3 mit C im elektrischen Ofen zusammen. — α) Bei der Darst. aus B_2O_3 und C besteht die Hauptschwierigkeit darin, daß B_2O_3 sich bei der notwendigen hohen Temp. z. T. verflüchtigt. Nur bei direkter Erhitzung im Flammenbogen gelingt es, etwas größere Mengen Karbid zu erhalten. Man nimmt als eine Elektrode einen Graphittiegel, als andere einen vertikal durch die Öffnung des Tiegels führenden durchbohrten Graphitstab. Auf den Boden des Tiegels wird eine Schicht Petroleumkoks gebracht und das gepulverte B_2O_3 durch die Bohrung der vertikalen Elektrode eingeführt. So werden neben pulvrigem, vom überschüssigen Petroleumkoks nicht zu unterscheidenden Material größere metallisch glänzende Körner von kristallinischer Struktur erhalten. S. A. TUCKER u. H. J. W. BLISS. — β) Ein Gemisch einer Borverb. (B_2O_3) mit Kohle (erstere im Überschuß) wird unter Druck im elektrischen Ofen auf ungefähr 2500° erhitzt, am besten in einem länglichen Behälter, indem die Temp. an einem Ende des Behälters etwas höher getrieben wird als am anderen. Dabei lagern sich die bei verschiedenen kritischen Tempp. erzeugten, in der Beschaffenheit und in ihrer Stückform sich unterscheidenden Massen von selbst schichtenweise an. Wird nach Beendigung der Rk. die Temp. nicht plötzlich, sondern allmählich vermindert (durch Abschwächen der Stromstärke), so werden zahlreiche und große Kristalle erhalten. S. A. TUCKER.

c) *Eigenschaften.* — Nach (1) schwarze metallisch glänzende, sehr harte Kriställchen. A. JOLY. — Schwarze glänzende Kristalle. Sehr beständig und außerordentlich hart. Man kann mit dem Staube Diamant facettieren. Sehr leicht zerreiblich. H. MOISSAN. Besitzt eine größere Härte als Siliciumkarbid. S. A. TUCKER u. H. J. W. BLISS. — Spez. Gew.: 2.542 (bei 17°), A. JOLY; 2.51, H. MOISSAN; 2.7. S. A. TUCKER. — Leitet den elektrischen Strom. S. A. TUCKER u. H. J. W. BLISS.

Bildet beim Erhitzen in O bei 500° kein CO_2; verbrennt bei 1000° langsam, schwerer als Diamant, unter B. von CO_2 und eines schwarzen, von geschm. B_2O_3 überzogenen Rückstandes. — S wirkt bei der Temp. des erweichenden Glases nicht ein; ebensowenig P und N bei 1200°. H. MOISSAN. Das nach (1) gewonnene Prod. hinterläßt beim Erhitzen in Cl einen Rückstand von fein verteilter Kohle, während nur eine kleine Menge von $AlCl_3$ und $FeCl_3$ entsteht. A. JOLY. Cl wirkt unterhalb 1000° ohne Feuererscheinung ein. Es entsteht BCl_3, und es hinterbleibt ein Rückstand von porösem, lebhaft glänzendem C. Brom und J sind ohne Wrkg. H. MOISSAN. Wird von keiner Säure angegriffen. H. MOISSAN; S. A. TUCKER u. H. J. W. BLISS. Sd. konz. HFl, HNO_3 oder ein Gemenge beider wirken nicht. Beim vierstündigen Erhitzen mit rauchender HNO_3 im geschlossenen Rohre tritt ebensowenig Rk. ein wie mit konz. Lsgg. von HJO_3 und CrO_3. H. MOISSAN. Stark oxydierende Agentien, wie h. HNO_3 mit $KClO_3$, und sd. H_2SO_4 wirken nicht ein. S. A. TUCKER u. H. J. W. BLISS. — Wird bei dunkler Rotglut von geschm. KOH zers., H. MOISSAN, unter Entw. von Kohlenoxyd, S. A. TUCKER u. H. J. W. BLISS; ebenso von einem geschm. Gemenge von K_2CO_3 und Na_2CO_3 angegriffen. H. MOISSAN.

d) *Verwendung.* — Zum Schleifen von Diamanten. H. MOISSAN; S. A. TUCKER. — Bei Arbeiten mit dem elektrischen Ofen: E. G. ACHESON (*D. R.-P.* 159282 (1902); *C.-B.* **1905** I, 1061). — Zur Herstellung elektrischer Widerstandskörper. CHEM.-ELEKTR. FABRIK „PROMETHEUS" (*D. R.-P.* 174637 (1904); 195533 (1906); *C.-B.* **1906** II, 936; **1908** I, 1351); S. A. TUCKER. — Zur Herstellung von Schleifscheiben, Elektroden usw. FR. BÖLLING (*D. R.-P.* 173066 (1904); 188008 (1904); 183138 (1905); 183134 (1905); *C.-B.* **1906** II, 1028; **1907** II, 1132, 1136 u. 1137); S. A. TUCKER. — Zur Herstellung von Glühfäden: C. R. BÖHM (*Chem. Ztg.* **31**, 985, 1014, 1037 u. 1049; *C.-B.* **1907** II, 1715); S. A. TUCKER. — Als Gesteinsbohrer; als Schneideorgan für die Bearbeitung harter Steine und für Glas; zum Bearbeiten von Schmirgel- und Carborundumscheiben; zum Ziehen von Draht; zum Legieren von Metallen. S. A. TUCKER.

	Ber. von H. MOISSAN	A. JOLY	H. MOISSAN nach (2)	nach (3)	nach (4)	TUCKER
B	84.62		84.57	84.19	84.52	82.8
C	15.38	15.7	15.60	14.91	15.55	
B_6C	100.00		100.17	99.10	100.07	

II. Borrhodanid. $B(SCN)_3$.

1. BBr_3 gibt mit $Pb(SCN)_2$ ein Prod. von den Eigenschaften des Siliciumrhodanids. P. MIQUEL (*Bull. soc. chim.* [2] **28**, 103; *Ann. Chim. Phys.* [5] **11**, 343; *J. B.* **1877**, 336). — 2. Die doppelte ber. Menge von BBr_3 bildet beim lebhaften Schütteln mit trockenem AgSCN nach einigen Minuten $B(SCN)_3$, das mit k. C_6H_6 ausgezogen werden kann. Das C_6H_6 wird dann durch einen Luftstrom vertrieben. H. E. COCKSEDGE (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 270; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 2177; *C.-B.* **1909** II, 843).

Kurze, rhombische Kristalle, bisweilen strahlenartig angeordnete Nadeln (aus C_6H_6), dünne, farblose Platten (aus Ae.). — Verbrennt in der Bunsenflamme zu BN; wird bei Luftabschluß zerstört, nur eine kleine Menge destilliert unverändert. Wird bei 100° dunkel. Die C_6H_6-Lsg. scheidet beim Kochen braune Flocken ab. — Die Lsg. in C_6H_6 gibt mit $C_6H_5.NH_2$ Phenylsulfoharnstoff. $B(SCN)_3$ verhält sich also in Lsg. mehr wie ein Rhodanid als wie ein Sulfocarbimid. Bor bleibt dabei in der Lsg., wahrscheinlich als Boranilid, das äußerst ll. in C_6H_6 ist und aus dieser Lsg. durch Konz. und Stehenlassen der gummiartigen M. isoliert werden kann. H. E. Cocksedge.

	Berechnet	H. E. Cocksedge Gefunden		
B	5.9	5.8	6.3	5.8
S	51.9	51.6	51.8	
N	22.7	21.6	22.3	

A. Gutbier.

Nachträge und Berichtigungen.

PHOSPHOR.

B. Vorkommen. — Zu S. 3, Z. 23 v. u. — Im Fette von Mikroben: E. ALILAIRE (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1215; *C.-B.* **1908** I, 545). — Gehalt vegetabilischer Stoffe an N, S und P in organischer Bindung: A. STUTZER (*Biochem. Z.* **7**, 471; *C.-B.* **1908** I, 1190). — Menge und Verteilung in einigen Nahrungsmitteln: W. HEUBNER u. M. REEB (*Arch. exp. Path.* **1908**, *Suppl.* 265; *C.-B.* **1908** II, 1948). — P-Gehalt der Vegetabilien: E. HAENSEL (*Biochem. Z.* **16**, 9; *C.-B.* **1909** I, 1168). — P-Gehalt der Sera bei Gesunden, Syphilitikern und Carcinomkranken: M. TAKEMURA (*Biochem. Z.* **25**, 508; *C.-B.* **1910** II, 489).

C. Modifikationen des Phosphors. — Zu S. 3, Z. 15 v. u. — Die rote und die metallische Modifikation zeigen mehrere physikalische Unterschiede (wie D., Farbe in der Wärme) und verhalten sich auch chemisch nicht gleich. Man hat vier, auch chemisch verschiedene Modifikationen zu unterscheiden. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1606; *C.-B.* **1908** II, 12). — Es existieren zwei dynamisch-allotrope Modifikationen, gewöhnlicher und metallischer P. Der rote P ist eine feste Lsg. des gewöhnlichen in dem metallischen; seine Zus. ist eine Temp.-Funktion. E. COHEN u. J. OLIE JUN. (*Chem. Weekbl.* **6**, 821; *C.-B.* **1909** II, 2124; *Z. physik. Chem.* **71**, 26; *C.-B.* **1910** I, 992). Gegen diese Auffassung des roten P sprechen die Verhältnisse der D. der drei Modifikationen. Es fehlt jeder experimentelle Beweis dafür, warum gerade der gewöhnliche P ein Bestandteil der festen Lsg. sein soll, als welche der rote P angesehen wird. A. STOCK (*Chem. Ztg.* **34**, 254; *C.-B.* **1910** I, 1415). S. a. noch P. JOLIBOIS (*Compt. rend.* **149**, 287; *C.-B.* **1909** II, 1306) und dagegen A. STOCK u. FR. GOMOLKA (*Ber.* **42**, (1909) 4511; *C.-B.* **1910** I, 234).

Zu S. 3, Z. 13 v. u. — Übersicht über die Literatur der Modifikationen: O. JOHANNSEN (*Dissert., Berlin* **1904**).

D. Bildung und Darstellung der verschiedenen Modifikationen. I. Gewöhnlicher (farbloser, gelber, weißer, nicht metallischer, HITTORF) Phosphor. — Zu S. 3, Z. 11 v. u. — Nach A. STOCK (*Ber.* **41**, 1593; *C.-B.* **1908** II, 12) ist *farbloser Phosphor* die allein richtige Bezeichnung für das bei 44° schm. Prod.

a) *Bildung und Darstellung.* 1. *Aus gebrannten Knochen, sofern sie größtenteils aus $Ca_3(PO_4)_2$ bestehen.* — Zu S. 4, Z. 11 v. u. — Man kann zur Darst. der HPO_3 die allerschlechtesten und allerbilligsten Rohphosphate benutzen. Da die HPO_3 im getrockneten Zustande zur Verwendung gelangt, ist jede schädliche Feuchtigkeit in der Retorte ausgeschlossen. Die Reduktion verläuft bei etwa 650° bis 850°, jedenfalls schon bei dunkler Kirschrotglut, und ist in etwa 1/3 bis 1/2 der Zeit von derjenigen des Calcium-

monophosphats auszuführen. Aus schlechten Rohphosphaten von ungefähr 50% $Ca_3(PO_4)_2$ und 6% bis 7% $(Fe,Al)_2O_3$ hergestellte HPO_3 gab Ausbeuten von 80% an gereinigtem Phosphor. M. NEUMANN.

Zu S. 7, Z. 21 v. o. — Übersicht über die Gewinnung: G. W. STONE (*Chem. Ztg.* **32**, 839; *C.-B.* **1908** II, 1213). — Darst. auf elektrischem Wege und der gegenwärtige Stand ihrer Entwicklung: C. HERRMANN (*Elektrochem. Z.* **17**, 91 u. 125; *C.-B.* **1910** II, 847).

b) *Reinigung, Aufbewahrung, Granulierung.* — Zu S. 7, Z. 5 v. u. — Um die Kondensation des Wasserdampfes im Destillierkolben zu vermeiden, erhitzt man diesen durch eine 105° w. Lsg. von $CaCl_2$. Bei Anwendung eines kräftigen Dampfstromes gehen in 8 Stunden etwa 200 g P in die mit W. von 50° gefüllte, mit einer Überlaufvorrichtung versehene Vorlage über. In dem P läßt sich kein As mehr nachweisen. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1595; *C.-B.* **1908** II, 12).

II. Roter Phosphor. a) *Hellroter, orangeroter, scharlachroter.* — Zu S. 9, Z. 3 v. u. — 6. Der bei der Einw. von NH_3 auf gewöhnlichen P [s. S. 825] entstehende rote scheint mit diesem identisch zu sein. Für die Gleichheit spricht besonders die übereinstimmende D. und die Löslichkeit in w. NaOH. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1605; *C.-B.* **1908** II, 12). Wahrscheinlich spielen P_9H_2 und seine schwarzen Salze [s. S. 855] bei den Verunreinigungen eine Rolle. A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2862; *C.-B.* **1909** II, 897).

b) *Dunkelroter, hexagonaler* (*amorpher*, SCHRÖTTER, *amorpher metallischer*, HITTORF, *violetter, anisotroper*, J. BOESEKEN). — Zu S. 13, Z. 18 v. u. — 10. P_9H_2 [s. S. 833] hinterläßt bei sehr langem (ungefähr 24 Stunden fortgesetzten) Erwärmen in tiefer Luftleere auf 340° bis 360° fast reinen roten P, der nur noch sehr wenig H, aber natürlich auch die glühbeständigen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials enthält. (Gef. 1.3% Rückstand, 0.04% H, 98.3% P). A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2852; *C.-B.* **1909** II, 896).

11. *Reinigung*: Käufl. roter P ist oft recht unrein; er enthält besonders Fe und W., bzw. Phosphorsäuren. Von diesen befreit man ihn durch längeres Auskochen mit NaOH und sorgfältiges Nachwaschen mit Wasser. A. STOCK u. FR. GOMOLKA. — Roter P wird in Portionen von je 100 g mit etwa 7%ig. NaOH 24 Stunden lang, dann nach Entfernen der Lauge ebenso lange mit W. gekocht, mit k. W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. gewaschen (Zentrifuge) und in der Luftleere auf Thonplatten über P_2O_5 getrocknet. Ist gut verschlossen aufzubewahren. Präparate, welche längere Zeit gestanden haben, müssen frisch ausgewaschen werden. A. STOCK u. M. RUDOLPH (*Ber.* **43**, 153; *C.-B.* **1910** I, 897). — Nach Auskochen mit NaOH enthält das Handelsprod. 99.7% Phosphor. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1603; *C.-B.* **1908** II, 12).

c) *Sogen. metallischer.* — Zu S. 13, Z. 17 v. u. — Es erscheint durchaus zweckmäßig, P von D. 2.3 als „HITTORF'schen Phosphor" zu bezeichnen, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob er deutlich kristallisiert ist oder nicht, da nichts für eine wesentliche Verschiedenheit der einzelnen Präparate spricht. A. STOCK u. FR. GOMOLKA.

Zu S. 13, Z. 11 v. u. — Die Bedingung für die Darst. durch Sublimation ist außer einer bestimmten Temp. eine möglichst geringe Temp.-Differenz zwischen den einzelnen Teilen des Apparats. 3 g P, in einem bei 200° luftleer gepumpten Rohre in Al-Blöcken erhitzt, lieferten folgende Resultate: α) Bei 550° bis 430° sublimiert fast alles; das Sublimat besteht aus einer kompakten roten Kruste, an welcher kristallisierte Teilchen nicht zu bemerken sind. β) Bei 450° bis 400° sublimiert nur wenig als schön ziegelroter Überzug, der keine kristallinische Struktur erkennen läßt. γ) Bei 500° bis 470° sublimiert ein großer Teil des P als dicker ziegelroter Überzug. Einzelne dunkler rote Partien vielleicht kristallinisch. δ) Bei 470° bis 460° sublimiert nur wenig. Das rote, durchscheinende Sublimat besteht aus lauter feinen Nädelchen. A. STOCK u. FR. GOMOLKA. — Werden die großen violetten Körner des roten P von D.° 2.18 unter Luftabschluß in geschlossenen Röhren auf 400° erhitzt, so gehen sie im Laufe von 60 Stunden in roten metallischen P von D.° 2.37 über. Bei 480° ist diese Umwandlung in 2.5 Stunden, bei 800° in 80 Minuten erreicht; in Ggw. einer Spur von J (2‰) erfolgt sie bereits bei 280° innerhalb 12 Stunden. Die D.° 2.37 des

P ist nach 15stündigem Erhitzen auf 480° noch die gleiche. Es handelt sich also um eine bestimmte allotrope Modifikation, deren D. nicht etwa eine Funktion der Temp. ist. P. JOLIBOIS (*Compt. rend.* **149**, 287; *C.-B.* **1909** II, 1306). S. a. A. STOCK u. FR. GOMOLKA.

Zu S. 14, Z. 6 v. o. — Als bestes Verf. bewährt sich die Kristallisation aus Pb. In Betracht kommen sonst noch Hg und Bi, vielleicht auch Tl. Dem Mangel der HITTORF'schen Vorschrift, nach der die Kristalle durch Lösen des Pb in verd. HNO_3 isoliert werden, hilft man dadurch ab, daß man das Pb elektrolytisch in Lsg. bringt. (Man erhält den P so quantitativ. A. STOCK (*Ber.* **41**, 250; *C.-B.* **1908** I, 794).) Bei der Darst. scheiden sich auf der Oberfläche des Pb Kristalle von P ab, die indessen, im Gegensatze zu den aus dem Pb-Block herausgelösten, niemals einheitlich sind. Für die Ausbeuten ist es gleichgültig, ob man von gewöhnlichem oder von rotem P ausgeht. Bei Anwendung von mehr als 1.5% P werden die Ausbeuten nicht verbessert. — Man verfährt folgendermaßen: α) *Kristallisation aus Pb.* — Ein Einschlußrohr (Jenaer Verbrennungsrohr) von 13 bis 15 mm Weite, etwa 45 cm Länge und 2 mm Wandstärke wird mit 3 g reinem roten oder gewöhnlichen P (in letzterem Falle unter Einleiten von CO_2) und 200 g reinem Stangenblei (KAHLBAUM) beschickt, luftleer gepumpt, mit trockenem CO_2 gefüllt und geschlossen. Dann wird es in einem senkrecht stehenden verschraubbaren ULLMANN-Rohr in scharf getrockneten Seesand hineingesteckt und rings fest mit Sand umgeben. Während des Erhitzens auf 800° wird durch wiederholtes abwechselndes Schrägstellen des Verbrennungsofens und Drehen des Rohres eine Durchmischung der Schmelze herbeigeführt. Nach 48 Stunden entfernt man das Rohr noch glühend aus dem Ofen und läßt es in lotrechter Stellung erkalten. Das rauhe Glasrohr wird dann geöffnet (wobei die eindringende Luft meist den darin befindlichen gewöhnlichen P entflammt), in einer Kältemischung (fl. NH_3 oder dergl.) abgekühlt und dann vorsichtig zerschlagen, wobei man W. bereit hält, um die feuerfangenden Stücke abzulöschen. Man befreit die Pb-Stange zuerst mechanisch, dann durch 24stündiges Lagern in HFl von anhaftenden Glassplittern und säubert das Pb noch mittels einer Drahtbürste von dem roten P, der hier und da auf seiner Oberfläche sitzt. Zur Isolierung der P-Kristalle aus dem Pb wird die mit dem positiven Pole verb. Stange in eine stark Pb-haltige Essigsäure (2 kg $Pb(CH_3.CO_2)_2$ in 8 l etwa 6%ig. Säure) zu etwa $^1/_3$ eingetaucht und in dem Maße, in dem sie sich auflöst, weiter eingesenkt; als Kathode dient eine Pb-Platte von großer Oberfläche. [Apparat s. Original.] Stromstärke anfangs 4 Amp., später (bei 60°) ungefähr 6 Amp. Die Kristalle sind noch stark mit kleinen Teilchen von Pb verunreinigt, die bei der Elektrolyse von der Stange abbröckeln. Man kocht sie in einer Atm. von CO_2 mit 20%ig. HCl am Rückflußkühler 24 Stunden lang aus. Dann zentrifugiert man, wäscht mit k. W. und trocknet im luftleeren Exsikkator über P_2O_5. Geringe Silikatmengen werden durch HFl entfernt. Die Präparate sind in luftleeren oder mit CO_2 gefüllten Gefäßen aufzubewahren. Ausbeute 0.8 bis 1.0 g. Enthält außer P noch Pb (günstigstenfalls 1.4%, meist ungefähr 3.0% bis 3.6%), Fe (0.4% bis 0.5%) und Spuren von Cu; ferner, wenn die Behandlung mit HFl unterlassen war, auch etwas SiO_2. A. STOCK u. FR. GOMOLKA. S. a. E. COHEN u. J. OLIE JR. (*Z. physik. Chem.* **71**, 6; *C.-B.* **1910** I, 992). — β) *Kristallisation aus Bi.* — Erfolgt genau wie unter α). Auf 2 g P werden 200 g Bi (KAHLBAUM) verarbeitet. Die Isolierung mit verd. HNO_3 gibt noch geringere Ausbeute als bei α). Quantitativ läßt sich der P wieder durch anodische Lsg. des Bi erhalten. Als Elektrolyt dient eine Lsg. von 100 g BiOCl in 600 ccm rauchender HCl, mit W. auf 2 l verd. Stromstärke höchstens 3.5 Amp. Den Kristallen beigemengte Teilchen von Bi werden durch Schlämmen mit HCl bzw. durch Behandlung mit 5%ig. HNO_3 bei Zimmertemp. unter Durchleiten eines kräftigen Luftstromes beseitigt. Die Ausbeute ist wesentlich geringer als bei Pb, 0.20 bis 0.25 g bei einer Operation. Die Löslichkeit des P im Bi ist also nur etwa $^1/_5$ von der im Pb. Die Kristalle müssen mit HFl behandelt werden. Enthält außer P 0.4% Unl., 2.0% Bi, 2.9% Kupfer. A. STOCK u. FR. GOMOLKA.

Auf S. 14 ist hinter Z. 8 v. o. einzufügen:

4. Verss. zur Darst. aus geschm. gewöhnlichen P (durch Erhitzen im Einschlußrohr auf 700° und dann längere Zeit auf 580°) führten zu keinem bestimmten Resultat. Das Prod. ist nach dem Auswaschen und Trocknen ein rötlich violettes Pulver von hellerer Farbe als der technische rote P. Seine, nicht einheitliche, D. schwankt um 2.25 herum. A. STOCK u. FR. GOMOLKA. — Für die Umwandlung des gewöhnlichen P in metallischen besteht bei 450° bis 550° ein Geschwindigkeitsmaximum. E. COHEN u. J. OLIE (*Chem.*

Weekbl. **5**, 221; *C.-B.* **1908** I, 1667). S. a. B. ROOZEBOOM (*Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre* **1**, (1901) 172).

III. Kolloidaler. — Zu S. 14, Z. 20 v. o. — Eine klare farblose äth. Lsg. von gewöhnlichem P trübt sich am diffusen Tageslichte mit orangegelber Opaleszenz, während sie im durchfallenden Lichte klar gelbrot erscheint. A. LOTTERMOSER (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, 368; *C.-B.* **1908** II, 1768). — Beim Eingießen einer alkoh. Lsg. von P in eine große Menge von k. W. Der Übergang der anfänglich grobdispersen P-Suspension in ein Sol dauert drei bis vier Tage. P. VON WEIMARN (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 453; *C.-B.* **1910** II, 270). — Man gießt schnell 5 bis 25 ccm einer bei Siedetemp. gesättigten alkoh. Lsg. von P in 1 l k. W. und durchmischt die Fl. energisch. Je nach der Menge der zugesetzten alkoh. Lsg. erhält man feindisperse bis ziemlich grobdisperse Suspensions-Lsgg. P. VON WEIMARN u. B. MALYSCHEW (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 484; *C.-B.* **1910** II, 271).

E. Spezielle physikalische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen. — I. Gewöhnlicher Phosphor. c) *Spezifisches Gewicht.* — α) Fester Phosphor. — Zu S. 16, Z. 14 v. o. — D.[18] von durch Erhitzen in der Luftleere und nachfolgende Dest. gereinigtem P: 1.831. Die von anderen Beobachtern gef. niedrigeren Werte finden ihre Erklärung darin, daß mit W. behandelter gewöhnlicher P selbst nach mehrtägigem Trocknen im luftleeren Exsikkator stets H_2O eingeschlossen enthält. J. BOESEKEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **26**, 289; *C.-B.* **1907** II, 1215).

d) *Ausdehnungskoeffizient und Volumen.* — Zu S. 16, Z. 7 v. u. — Ausdehnungskoeffizient zwischen 50° und 235°: $V^t = V^o(1 + 0.000505\,t + 0.000000118\,t^2)$; $V_{50} =$ 0.49396, für 0.7669 g. E. B. R. PRIDEAUX (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1711; *C.-B.* **1908** I, 101).

Zu S. 17, Z. 2 v. o. — Atomvolumen des fl. reinen P bei 290°: 20.04; des fünfwertigen: 15.1; des dreiwertigen: 25.06. E. B. R. PRIDEAUX. — Das unter der Voraussetzung, daß die anderen Elemente mit ihrem Atomvolum in der Verb. vorhanden sind, ber. Atomvolum des P (III) ist in den Br-Verbb. größer als in den Cl-Verbb. und in den Verbb. des fünfwertigen P kleiner als in denen des dreiwertigen. (I = Mol.-Vol. der Verb. bei 760 mm Druck ihres Dampfes; II = Summe der Atomvol. der Elemente.) Im einzelnen:

	PCl_3	PBr_3	PCl_5	PBr_5	$POCl_3$	$POCl_2Br$
I	93.34	108.8	128.9	157.3	101.3	107.4
II	88.68	100.8	134.2	154.4	102.8	106.8
III	25.1	28.4	15.1	23.3	18.9	21.0

E. B. R. PRIDEAUX (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 214; *J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 445; *C.-B.* **1909** I, 1383).

Zu S. 17, Z. 8 v. o. — Mittlere Kompressibilität zwischen 100 und 500 Atm.: 0.0000199 kg/qcm; 0.0000203 Megabaren; 0.0000206 Atm. Sie ist etwa doppelt so groß wie die des roten. TH. W. RICHARDS, W. N. STULL, F. N. BRINK u. F. BONNET JR. (*Z. physik. Chem.* **61**, 112; *C.-B.* **1908** I, 2003).

e) *Optisches.* α) *Farbe; sogen. weißer, gelber und schwarzer Phosphor.* — Zu S. 17, Z. 12 v. u. — S. a. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1593; *C.-B.* **1908** II, 12).

Zu S. 17, Z. 7 v. u. — Durch Dest. von gelbem P im NH_3-Strome entsteht gewöhnlicher. W. C. LIEWELLYN (*Chem. N.* **96**, (1907) 296; *C.-B.* **1908** I, 1143). S. a. S. 34 u. 825.

Zu S. 17, Z. 6 v. u. — Manche Arten von P werden beim Erstarren schwarz. BONZ (*Crell. Ann.* **1**, (1788) 392).

Zu S. 18, Z. 14 v. u. — Schwarzer P ist keine Verb. von P und Hg. [S. a. S. 825]. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **151**, 12; *C.-B.* **1910** II, 716).

Zu S. 18, Z. 5 v. o. — β) *Brechungsexponent* im Dampfzustande: $n-1 = 0.001162 \times \left(1 + \frac{1.53}{\lambda^2 . 10^{10}}\right)$. C. CUTHBERTSON u. E. PARR METCALFE (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 411; *C.-B.* **1908** II, 148).

Zu S. 18, Z. 23 v. o. — Refraktionsindex: $\frac{7.61 \times 10^{27}}{6534 \times 10^{27} - n^2}$. CL. u. M. CUTHBERTSON (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, 151; *C.-B.* **1910** I, 1108).

f) *Thermisches.* β) *Schmelzpunkt.* — Zu S. 20, Z. 11 v. u. — F. von durch Erhitzen in der Luftleere und nachfolgende Dest. gereinigtem P: 44.77°. Die von anderen Beobachtern gef. niedrigeren Werte finden ihre Erklärung darin, daß mit W. behandelter gewöhnlicher P selbst nach mehrtägigem Trocknen im luftleeren Exsikkator stets H_2O eingeschlossen enthält. J. Boeseken (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **26**, 289; *C.-B.* **1907** II, 1215).

Zu S. 20, letzte Zeile. — Beim Erhitzen des in starkwandigen Kapillaren eingeschlossenen gewöhnlichen P geht er zunächst in roten über und schm. dann oberhalb 600° wie dieser. A. Stock (*Ber.* **41**, 1605; *C.-B.* **1908** II, 12).

ζ) *Spez. Wärme.* — Zu S. 22, Z. 2 v. o. — 0.169. Th. W. Richards u. Fr. G. Jackson (*Z. physik. Chem.* **70**, 414; *C.-B.* **1910** I, 1328). — Zwischen der Temp. der fl. Luft und Zimmertemp.: 0.178. P. Nordmeyer (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, 202; *C.-B.* **1908** I, 1826).

η) *Atomwärme.* — Zu S. 22, Z. 17 v. o. — 5.24. Th. W. Richards u. Fr. G. Jackson.

ϰ) *Verbrennungswärme.* — Zu S. 22, Z. 23 v. u. — S. a. J. C. Thomlinson (*Chem. N.* **99**, 40; *C.-B.* **1909** I, 902).

g) *Elektrisches und magnetisches Verhalten.* — Zu S. 23, Z. 13 v. o. — Elektrizitätsleitung im P-Dampfe: O. Reichenheim (*Verh. d. physik. Ges.* **11**, 168; *C.-B.* **1909** I, 1791). — Ladungen im Phosphornebel: K. Przibram (*Physikal. Z.* **11**, 630; *C.-B.* **1910** II, 778).

Zu S. 23, Z. 23 v. o. — Spez. magnetische Empfindlichkeit: -8.84×10^{-7}; atomistische: -274×10^{-7}. C. Pascal (*Ann. Chim. Phys.* [8] **19**, 5; *C.-B.* **1910** I, 809). — Thermomagnetische Eigenschaften: K. Honda (*Ann. Phys.* [4] **32**, 1027; *C.-B.* **1910** II, 857).

h) *Löslichkeit; Verhalten der Lsgg.* — Zu S. 23, Z. 14 v. u. — E. C. Franklin u. C. A. Krauss (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 820; *C.-B.* **1899** I, 330).

Zu S. 23, Z. 11 v. u. — Löst sich in Schwefelchlorid in der Kälte ohne Schäumen; erhitzt man, so entzündet er sich. P. Nicolardot (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1304; *C.-B.* **1909** I, 500).

Zu S. 24, Z. 10 v. o. — Löst man gewöhnlichen P in Terpentinöl bei Luftzutritt auf, so trübt sich die Lsg. beim Erkalten und scheidet einen weißen, bald quarkartigen, bald kolloiden, riechenden, in W. unl., in Ae. und vor allem in Essigsäure l. Nd. ab, der P, Terpentinöl und einen großen Überschuß an O als ternäre Verb. enthält, da er durch W. nicht zersetzt wird, Lackmus nicht rötet und in ammoniakalischem W. l. ist. Es handelt sich hier um einen Fall der Semikatalyse, da sich das Terpentinöl bei Abwesenheit von P nicht oxydieren würde, während sich der P im Gegensatze zu den Erscheinungen der Katalyse verändert. Ein so gewonnenes, an der Luft getrocknetes Prod. besaß die Zus. $H_3PO_4,C_{10}H_{16}O_3$. Die Lsgg. des P in C_6H_6 trüben sich an der Luft ebenfalls, wenn auch weniger schnell als die Lsgg. in Terpentinöl. A. Colson (*Compt. rend.* **146**, 817; *C.-B.* **1908** I, 1935). Bei 157° rektifiziertes Terpentinöl löst gewöhnlichen P leicht und scheidet ihn unter Luftabschluß beim Abkühlen krist. aus. A. Colson (*Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 554; *C.-B.* **1908** II, 926).

Zu S. 24, Z. 18 v. u. — Nach Gore einfügen: *Ber.* **5**, (1872) 224.

Zu S. 24, Z. 14 v. u. — S. a. W. Hempel (*Ber.* **18**, 998; *J. B.* **1885**, 453); E. Cohen u. K. Inouye (*Chem. Weekbl.* **7**, 277; *Z. physik. Chem.* **72**, 411; *C.-B.* **1910** I, 1576 u. 2064).

Zu S. 24, Z. 9 v. u. — Tränkt man Filtrier- oder Asbestpapier mit der Lsg. von P in CS_2 und bringt es auf einen Dreifuß, so leuchtet der Dreifußring, nachdem das Papier entfernt worden ist, noch längere Zeit. E. Brunn (*Z. physik-chem. Unterr.* **23**, 176; *C.-B.* **1910** II, 278).

Zu S. 24, letzte Zeile. — Eine bei —3.5° gesättigte Lsg. von P in CS_2 trübt sich bei —8° und scheidet sich in zwei hellere Fl.-Schichten. E. Cohen u. K. Inouye.

II. Roter Phosphor. II[a]) *Hellroter.* — IIa) lies statt a) auf S. 25. — 1. *Allgemeines.* — Zu S. 25, Z. 9 v. o. — Wirkt infolge seiner amorphen Beschaffenheit auf das polarisierte Licht nicht ein. Ist unter Methylenjodid gelbrot durchsichtig und sieht ganz anders aus wie der dunkelrote P. Dasselbe Bild bietet der bei der Einw. von NH_3 auf gewöhnlichen P [s. S. 825] erhaltene rote P, obwohl einzelne Stücke durch ihre fast geraden Bruchlinien den Eindruck kristallinischer Täfelchen vortäuschen. A. Stock (*Ber.* **41**, 1604; *C.-B.* **1908** II, 12).

Zu S. 25, Z. 10 v. o. — $D.^{22}$ des nach (3) dargestellten 2.02; des nach (6) erhaltenen 2.02 bis 2.05. A. Stock.

4. *Löslichkeit.* — Zu S. 25, Z. 23 v. o. — L. in fl. NH_3 bei Zimmertemp. teilweise zu einer dunkelroten Fl. unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2854; *C.-B.* **1909** II, 897).

5. *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 25, Z. 22 v. u. — Der nach (6) erhaltene P verhält sich beim Schm. wie dunkelroter. A. Stock.

II[b]) *Dunkelroter.* 1. *Allgemeines, Farbe.* — Zu S. 25, Z. 15 v. u. — Den physikalischen Konstanten, die man in der Literatur findet, ist keine Bedeutung beizulegen, da man hier nicht einem einheitlichen Stoffe gegenübersteht. E. Cohen u. J. Olie jr. (*Z. physik. Chem.* **71**, 26; *C.-B.* **1910** I, 992). — Der durch tagelanges Erhitzen von gewöhnlichem P auf 280° gewonnene rote P des Handels ($D.^0$ 2.18) ist eine unbeständige allotrope Modifikation, da er durch einen Katalysator bereits bei seiner Bildungstemp. in die beständige Form des metallischen P verwandelt werden kann. P. Jolibois (*Compt. rend.* **149**, 287; *C.-B.* **1909** II, 1306).

Zu S. 26, Z. 17 v. o. — U. Mk. zunächst zum großen Teile undurchsichtig. Mit Methylenjodid benetzt, scheint er braunrot durch. Einw. auf das polarisierte Licht ist deutlich, ein Achsenbild jedoch nicht zu erhalten. A. Stock (*Ber.* **41**, 1604; *C.-B.* **1908** II, 12). — Roter P des Handels läßt sich in Körner von verschiedener Größe trennen. Die größten sind dunkelviolett, die kleinsten gelbrot. Durch einfaches Zerreiben lassen sich die ersteren in die letzteren umwandeln. Verschiedene allotrope Modifikationen liegen hier also nicht vor. Der langsam erkaltete oder durch k. W. schnell abgekühlte geschm. P ist violett. P. Jolibois. — Nach (10) gewonnener gleicht in seinem Aussehen und Verhalten dem roten P des Handels. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

2. *Spez. Gew.* — Zu S. 26, letzte Zeile. — $D.^{16 \text{ bis } 19}$: 2.18 bis 2.20 (käufl. Prod., mit W. behandelt und getrocknet; schokoladenfarbig). G. Linck u. P. Möller (*Ber.* **41**, 1407; *C.-B.* **1908** I, 2079). — $D.^{22}$: 2.17 (gereinigtes Handelsprod.). A. Stock (*Ber.* **41**, 1603; *C.-B.* **1908** II, 12). — D. des bei 265° in Terpentinöl-Lsg. entstehenden etwa 2.094. A. Colson (*Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 554; *C.-B.* **1908** II, 926). — D. des gereinigten Handelsprod. (99.6% P; Spuren Fe und Na) zwischen 2.14 und 2.17. A. Stock u. Fr. Gomolka. — D. des langsam erkalteten oder durch k. W. schnell abgekühlten geschm.: 2.27. P. Jolibois. — $D._4^{18}$: 2.18 bis 2.23. E. Cohen u. J. Olie jr. (*Z. physik. Chem.* **71**, 4; *C.-B.* **1910** I, 992). — $D.^{17}$ des nach (10) gewonnenen ungefähr 2.14. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

Zu S. 26, letzte Zeile. — Mittlere Vol.-Änderung durch 0.987 Atm. zwischen 98.7 Atm. und 5×98.7 Atm.: 9.0. Atomvol.: 14.4. Th. W. Richards (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907** II, 1143). — Mittlere Kompressibilität zwischen 100 und 500 Atm.: 0.0000088 kg/qcm; 0.0000090 Megabaren; 0.0000091 Atm. Sie beträgt etwa die Hälfte der des gewöhnlichen. Th. W. Richards, W. N. Stull, F. N. Brink u. F. Bonnet jr. (*Z. physik. Chem.* **61**, 112; *C.-B.* **1908** I, 2003).

3. *Thermisches.* a) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 27, Z. 2 v. o. — Färbt sich bei hoher Temp. schwarz. A. Stock (*Ber.* **41**, 1605; *C.-B.* **1908** II, 1605). — Bei der Sublimation von gereinigtem und getrocknetem roten P (etwa bei der Temp. des schm. Pb) bildet sich eine dichte, schwarze, sehr spröde M., die auf dem muscheligen Bruche unvollkommenen Metallglanz, aber keine Spur von Kristallisation erkennen läßt. In dünnen Splittern rot durchscheinend; zeigt zwischen gekreuzten Nikols stellenweise sphärolitische Struktur. Enthält 99.4% P. D.$^{18 \text{ bis } 20}$: 2.145 bis 2.192, stimmt also mit der des käuflichen roten P überein. Läßt sich durch längeres Erhitzen in die kristallinische Modifikation überführen, wobei das Pulver eine hellere rote Farbe annimmt. Das Pulver des Sublimationsprod. hat nach achtstündigem Erhitzen auf etwa 450° D.^{19} 2.280 bis 2.304, während das spez. Gew. des käuflichen roten P bei dem entspr. Vers. auf 2.280 bis 2.304 bei 14° bis 16° steigt. In der Tat besteht also eine Modifikation des P, die in bezug auf die dichteste bekannte Form labil ist, und die möglicherweise die dem roten kristallisierten P entsprechende isotrope, amorphe Phase darstellt. G. Linck u. P. Möller.

Zu S. 27, Z. 12 v. o. — Diese Angabe beruht sicher auf einem Irrtum. A. Stock u. Fr. Gomolka.

Zu S. 27, Z. 12 v. o. — Ist zwischen 450° und 610° beständig. P. Jolibois (*Compt. rend.* **151**, 382; *C.-B.* **1910** II, 1024).

b) *Schmelzpunkt.* — Zu S. 27, Z. 14 v. o. — Schm., in starkwandigen Kapillaren eingeschlossen, bei 600° bis 615° (bis auf einen kleinen dunkel gefärbten Rest) zu einer gelben Fl. Bei langsamem Abkühlen der Schmelze scheiden sich erst bei 550° rote, vielleicht krist. Teilchen ab. Ihre Menge vermehrt sich bei weiterem Sinken der Temp., bis schließlich alles fest ist. Offenbar handelt es sich dabei um die Abscheidung eines Bestandteils einer nicht einheitlichen Schmelze oder Lsg. Erhitzt man von neuem, so ist der P wieder bei 600° bis 605° geschm. A. Stock (*Ber.* **41**, 1604; *C.-B.* **1908** II, 12). — Beginnt im Einschlußrohr bei 600° feucht zu werden, sintert bei ungefähr 605° und ist bei 610° ganz zu einer gelben Fl. geschm. Kühlt man recht langsam ab, so beginnen sich von etwa 580° an feste rote Teilchen auszuscheiden. Bei etwa 570° überziehen sich dann plötzlich die Wände des Rohres auf ihrer ganzen Länge mit rotem P, der in der Hitze sehr dunkel, bei Zimmertemp. leuchtend purpurrot aussieht. Das Rohr enthält auch gewöhnlichen Phosphor. A. Stock u. Fr. Gomolka. — Schm. beim Erhitzen im Rohr bei 725°. P. Jolibois (*Compt. rend.* **149**, 287; *C.-B.* **1909** II, 1306).

f) *Verbrennungs- und Oxydationswärme.* — Zu S. 27, Z. 28 v. o. — Diesen Messungen kann nicht der geringste Wert beigelegt werden. A. Stock u. Fr. Gomolka.

6. *Löslichkeit.* — Zu S. 27, Z. 16 v. u. — Nach Schrötter einfügen: S. a. W. Hempel (*Ber.* **18**, 998; *J. B.* **1885**, 453). — Gut gereinigter roter P löst sich (vielleicht angeregt durch Gehalt an sehr fein verteiltem gewöhnlichen P) in Schwefelchlorid schon in der Kälte unter lebhaftem Aufschäumen. P. Nicolardot (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1304; *C.-B.* **1909** I, 500).

Zu S. 27, Z. 9 v. u. — Löst sich weder in Terpentinöl, noch in dessen in der Wärme entstehenden Polymerisationsprodukten. A. Colson (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1167; *C.-B.* **1908** I, 511). — Bei 157° rektifiziertes Terpentinöl löst roten, durch Alkali sorgfältig gereinigten P nicht in Spuren und greift ihn auch bei 285° nicht an. A. Colson (*Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 554; *C.-B.* **1908** II, 926).

II^{c}) *Metallischer Phosphor.* 1. *Allgemeines, Farbe, Kristallform.* — Zu S. 28, Z. 9 v. o. — Eine Wiederholung des Hittorf'schen Vers. lieferte quadratische einfach brechende Täfelchen. Hoskins-Abrahall bei P. Groth (*Chem. Kryst., Leipzig* **1906**, I, 17). — Nach Auflösen der Pb-Stücke in verd. HNO_3 ergibt sich ein verhältnismäßig großer Rückstand aus winzig kleinen, metallisch glänzenden, meist nadelförmigen Kristallen von Bleiphosphid. Bei Versuchen nach der Hittorf-schen Vorschrift zeigen sich auf der Oberfläche des Pb häufig kristallinischblättrige, subradial angeordnete, an den Arsenolamprit erinnernde Aggregate. Aus dem Pb kann man mit verd. HNO_3 die bekannten quadratischen

Blättchen herauslösen. Sie sind es vermutlich, die Hittorf als würfelähnliche Rhomboeder bezeichnet hat. U. Mk. mit rotbrauner Farbe durchsichtig. Monoklin, denn sie bleiben zwischen gekreuzten Nikols bei einer vollen Horizontaldrehung gleichmäßig hell und sind negativ doppelbrechend. Übrige Ausbildung monosymmetrisch. Auf der Oberfläche des Pb bildet sich auch ein schokoladenfarbiges, fein kristallinisches Pulver, mit rechtwinkeligen Blättchen von lebhaftem Metallglanz, lebhaftem Dichroismus und starker Licht- und Doppelbrechung. Bei Verss. mit rotem P als Ausgangsmaterial ergaben sich neben kristallinischen Massen Blättchen der ersten und der zweiten Art. G. Linck u. P. Möller (*Ber.* **41**, 1404; *C.-B.* **1908** I, 2079). — Die Kristalle aus Pb sind u. Mk. völlig einheitlich. Gelbe bis braune, mehr oder minder durchsichtige, meist rechtwinklig begrenzte Täfelchen, in denen oft dunkle, vielleicht auf Einschlüsse von Pb zurückzuführende Streifen und Flecke zu bemerken sind. In geringer Zahl auch stets nadelförmige Kristalle. A. Stock u. Fr. Gomolka. — Aus Bi viel kleinere Kristalle als aus Pb. U. Mk. sehen sie besser aus als die aus Pb und sind im besonderen von den auf Einschlüsse deutenden dunklen Zeichnungen ganz frei. A. Stock u. Fr. Gomolka. — Ist optisch zweiachsig und höchstwahrscheinlich monoklin. A. Stock, O. Johannsen u. F. von Wolff; O. Johannsen (*Dissert., Berlin* **1904**); G. Linck (*Z. anorg. Chem.* **56**, 400; *C.-B.* **1908** I, 708); A. Stock (*Ber.* **41**, 250, 764 u. 1604; *C.-B.* **1908** I, 794 u. 1366; II, 12); F. von Wolff (*C.-B. Miner.* **1908**, 296; *C.-B.* **1908** II, 139). — Hält auch nach sorgfältigstem Auskochen mit HCl stets einige $^0/_0$ Pb zurück. A. Stock (*Ber.* **41**, 1603; *C.-B.* **1908** II, 12).

2. *Spezifisches Gewicht.* — Zu S. 28, Z. 12 v. o. — $D.^{22}$ 2.35 bis 2.37. A. Stock (*Ber.* **41**, 1603; *C.-B.* **1908** II, 12). — D. des aus Pb krist.: 2.39 und höher (mit 3.5$^0/_0$ Pb), bzw. 2.36, einzelne Kristalle auch höher (mit 1.5$^0/_0$ Pb); des aus Bi krist. 2.34 bis 2.37. A. Stock u. Fr. Gomolka. — $D.^{18}$ 2.23 bis 2.24. E. Cohen u. J. Olie jr.

4. *Verhaltem beim Erhitzen.* — Zu S. 28, Z. 20 v. o. — Bewahrt bei 420^0 noch seine violette Farbe. Das erste Schmelzen erfolgt bei 620^0 bis 625^0. Beim Erstarren und Wiederschmelzen sind keine Verschiedenheiten gegenüber dem dunkelroten P zu bemerken. A. Stock.

5. *Verbrennungswärme.* — Zu S. 28, Z. 22 v. o. — Diesen Messungen kann nicht der geringste Wert beigelegt werden. A. Stock u. Fr. Gomolka.

III. Kolloidaler Phosphor. — Zu S. 28, Z. 25 v. u. — Nur für einige Zeit beständig. Setzt dann den P als ziegelrote Kruste ab. Offenbar bildet sich roter P, der erst kolloid gel. bleibt und sich dann, als in Ae. praktisch unl., ausscheidet. Wenn P an den Gefäßwänden ausgeschieden ist, bildet sich keine Spur einer kolloiden Lsg. mehr. A. Lottermoser.

H. Spektrum. — Zu S. 30, Z. 19 v. o. — A. de Gramont (*Compt. rend.* **146**, 1260; *C.-B.* **1908** II, 570). — Flammenspektrum: M. C. de Watteville (*Z. wiss. Phot.* **7**, 279; *C.-B.* **1909** II, 674). — Emissionsspektrum: P. Geuter (*Z. wiss. Phot.* **5**, 1 u. 33; *C.-B.* **1907** II, 205); E. Paternò u. A. Mazzucchelli (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 428; *C.-B.* **1909** I, 339). — Ultraviolettes Bandenspektrum: A. de Gramont u. C. de Watteville (*Compt. rend.* **149**, 263; *C.-B.* **1909** II, 1837).

J. Sog. Emanation. — Zu S. 30, Z. 27 v. o. — Phosphornebel, Phosphorrauch und Phosphorflammen zeigen zwischen den Polen einer Elektrisiermaschine keine Polarität. Die der Luft durch Verbrennung von P mitgeteilte Leitfähigkeit genügt nicht, um bei einem Funkeninduktor mit entfernten Polen eine Funkenentladung auszulösen. Chr. Ries (*Physik. Z.* **9**, 110; *C.-B.* **1908** I, 915).

Zu S. 30, Z. 5 v. u. — Nach E. Bloch einfügen: Beim Überleiten von Luft über P wird jene nicht nur ionisiert, sondern es tritt auch Phosphoreszenz und O_3 auf, wenn der Luftstrom genügend beschleunigt wird. Die Phosphoreszenz trennt sich nach und nach vom

Phosphor. Phosphoreszenz, Ionisation und O_3 treten in derselben Region auf. Es scheint demnach, daß O_3 und Phosphoreszenz nicht durch direkte Oxydation des festen P entstehen, sondern durch die einer Emanation des P, die vom Luftstrome fortgeführt wird. Diese Emanation scheint das Anhydrid des H_3PO_3 zu sein, das sich in lebhafter Verbrennung in P_2O_5 umwandelt. L. u. E. Bloch (*Compt. rend.* **147**, (1908) 842; *C.-B.* **1909** I, 5).

Zu S. 31, Z. 23 v. o. — S. dagegen W. P. Jorissen u. N. H. Siewertz van Reesema (*Chem. Weekbl.* **6**, (1909) 931; *C.-B.* **1910** I, 992).

K. Chemisches Verhalten der verschiedenen Modifikationen. I. Gewöhnlicher Phosphor. a) *Gegen Luft und Elemente.* — Zu S. 31, Z. 6 v. u. Indium färbt sich in P-Dampf, doch kommt die Einw. bald zum Stillstand. Ein schwarzes Prod. von ungefähr der Zus. InP entsteht durch Einschmelzen von InJ mit P unter H und mehrstündiges Erhitzen auf 400°. A. Thiel u. H. Koelsch (*Z. anorg. Chem.* **66**, 288; *C.-B.* **1910** II, 142).

Zu S. 32, Z. 1 v. o. — Einfluß des P auf das System Eisen-Kohlenstoff: F. Wüst (*Metall.* **5**, 73; *C.-B.* **1908** I, 1803).

Zu S. 32, Z. 13 v. o. — Geschm. P. löst gewöhnliches Hg zu einer farblosen Lsg. Wird die gesättigte oder selbst übersättigte Lsg. abgekühlt, so bleibt sie auch bei niedriger Temp. farblos; bringt man aber den P zum Erstarren, so verläßt das Hg den erstarrten P und färbt ihn schwarz. Da das Hg in dieser M. sehr fein verteilt ist, so löst es sich an Ort und Stelle wieder leicht in dem P, sobald dieser von neuem verflüssigt wird, und die Lsg. ist dann wieder farblos. Schneller und auffallender vollzieht sich dieser Vorgang, wenn man nicht das gewöhnliche Hg, sondern sehr fein verteiltes anwendet, wie es sich bei der Reduktion eines Hg-Salzes durch den P bildet. D. Gernez (*Compt. rend.* **151**, 12; *C.-B.* **1910** II, 716).

d) *Gegen N-Verbb.* — Zu S. 34, Z. 17 v. o. — Löst sich langsam in N_2H_4,H_2O und färbt dieses gelb, rot, endlich braunviolett und schwarz. Dabei tritt schwacher Geruch nach PH_3 auf. W. fällt aus der Lsg. braune Flocken. C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, 87; *C.-B.* **1895** II, 289; *Ber.* **28**, (1895) 3087; *C.-B.* **1896** I, 426). — Bildet mit freiem N_2H_4 eine seltsame schwarze Substanz. C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **18**, 297; *C.-B.* **1899** II, 930). S. a. Dito (*Amsterd. Akad.* **1903**, 779).

Zu S. 34, Z. 5 v. u. — Läßt man gewöhnlichen P im Einschlußrohre mit fl. NH_3 bei gewöhnlicher Temp. stehen, so erfolgt eine sehr langsame Rk. Nach einigen Stunden rötet sich das NH_3, wird in 3 bis 4 Tagen dunkelrot und endlich undurchsichtig. Dabei setzt sich an der Rohrwand eine schwarze M. ab, während sich zugleich der P tiefschwarz färbt. Eine so veränderte Stange von P ist in ihrer ganzen M. geschwärzt; beim Behandeln mit CS_2 hinterbleibt aber nur eine Spur schwarzer, bald braun werdender Flocken. Es werden wohl äußerst geringe Beimengungen genügen, um den P zu färben. In der Wärme erfolgt die B. der roten Lsg. und des schwarzen Stoffes viel schneller. Oberhalb 85° entfärbt sich die Fl. und bleibt dauernd farblos, während die Umwandlung des P in die schwarze Substanz fortschreitet. Bei 90° bis 100° verwandelt sich der geschm. P allmählich in eine zähe schwarze M., auf die das NH_3 nicht weiter einwirkt, obwohl sie noch größtenteils aus unverändertem P besteht. Die Ausbeuten werden besser, wenn man das Rohr mehrere Tage lang bei 100° schüttelt. Nach dem Erkalten ist das ganze Glasrohr mit einer fest haftenden schwarzen Schicht überzogen. Nur ein oder zweimal fand sich im Rohr, dessen Wandungen hierbei klar geblieben waren, ein gleichmäßiges schwarzes Pulver vor, und es war auch fast kein unveränderter P mehr vorhanden. Meist ist die Umwandlung ganz unvollständig; um sie durch fortgesetzte Zerteilung der zähen M. weiter zu treiben, gibt man in die Röhren Schrotkugeln. Nach dem Erkalten sind die Röhren mit schwarzen, an sehr dünnen Stellen rötlich durchscheinenden Krusten überzogen, die sich durch kräftiges Schütteln entfernen lassen. Beim Behandeln der M. mit CS_2 bleibt ein feines schwarzes Pulver

(25% bis 75% des angewandten P) von geringer Beständigkeit zurück, das sich oft schon beim Abfiltrieren, immer aber im Exsikkator über H_2SO_4 oder beim Erhitzen in H auf 100° zers. Enthält nur ganz geringfügige Mengen von Pb, 2% bis 3% N, etwa 1% H und 74% bis 81% P. Es wird durch wss. Säuren (durch Kochen mit HCl oder Behandeln mit sehr verd. HNO_3 in der Kälte) in einen roten Stoff verwandelt, der durch NaOH oder NH_3 geschwärzt und dann durch Säuren wieder gerötet wird, sich in h. NaOH unter Entw. von PH_3 löst und 86.8% bis 89.2% P enthält. Die Zahlen nähern sich denen des P_4O [s. S. 77]. Arbeitet man mit luftleeren Röhren, in die man statt Pb- Stahlkugeln gibt, und bei Tempp. bis zu 120°, so erhält man nach der Reinigung ein schwarzes, im Aussehen der Kohle gleichendes, teilweise etwa wie Anthrazit glänzendes Pulver, das sich an der Luft nicht bräunt. U. Mk. unregelmäßig begrenzte, undurchsichtige, nur an sehr dünnen Stellen rötlichgelb durchscheinende Stücke. D.[22] 1.99 bis 2.03. Enthält 94.4% bis 96.6% P und gegen 4% N. Der N-Gehalt sinkt, offenbar infolge Abgabe von NH_3, bei längerem Aufbewahren über H_2SO_4. Die B. irgend erheblicher Mengen von Nebenprodd. ist nicht nachzuweisen. Beim Erhitzen im luftleeren Rohre beginnt bei 150° eine schwache Gasentw., die bis 300° anhält; das Gas besteht aus viel NH_3 (0.426 g lieferten 12.3 ccm Gas, davon 11.2 ccm NH_3), wenig H und PH_3. Zeigt bei 300° keine Veränderung; wird beim Abkühlen auf gewöhnliche Temp. rot und gleicht rotem P; die Farbe ist etwas lebhafter als die des Handelsprod. Bei 370° erscheint im kälteren Teile des Rohres ein geringer Beschlag von gewöhnlichem P; bei 470° beginnt eine stärkere Dest. Die Hauptmenge kondensiert sich als gewöhnlicher und roter P, wobei eine geringfügige Menge (etwa 3 ccm auf 1 g) H und PH_3 entweicht. Als Rückstand zwischen 0.5% und 2% verbleibt offenbar P_3N_5 [s. S. 853]. Der rote, bei 300° entstehende Stoff enthielt 98.4% bis 99.9% P; er reagierte mit fl. NH_3 unter Schwarzfärbung. Das so erhaltene Prod. glich dem ursprünglichen schwarzen ganz und gar, doch war sein NH_3-Gehalt erheblich geringer. (Abgegeben bei 300°: 0.5% NH_3). Der Hauptvorgang bei der Einw. von NH_3 auf gewöhnlichen P besteht offenbar darin, daß sich der gewöhnliche P in roten verwandelt. Nebenher bildet sich ein fester Phosphorwasserstoff, der jedenfalls nicht mit P_4H_2 identisch sein dürfte, vielleicht auch ein wenig NH_3, und ein Phosphoramid oder -imid. A. Stock (*Ber.* **41**, 1593; *C.-B.* **1908** II, 12). Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die schwarzen Prodd. ihre Färbungen den NH_3-Salzen des P_9H_2 [s. S. 855] verdanken. Jedenfalls kann es sich nicht um Derivate des $P_{12}H_6$ handeln. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2861; *C.-B.* **1909** II, 897).

Zu S. 35, Z. 13 v. o. — N_2O ist ohne jede Wrkg.; NO reagiert erst beim Schmp. des P, NO_2 und N_2O_3 mit verschiedener Heftigkeit schon bei gewöhnlicher Temp. In allen Fällen wird B. von P_2O_5 nachgewiesen. A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Ber.* **43**, 2006; *C.-B.* **1910** II, 437).

g) *Gegen CO_2, $(CN)_2$ und dessen Verbb.* — Zu S. 35, Z. 6 v. u. — Eine gesättigte Lsg. von P in CS_2 ist auf CO_2 ohne Wrkg. G. Gore (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 368).

h) *Gegen Metalloxyde.* — Zu S. 36, Z. 16 v. o. — In_2O_3 gibt mit P-Dampf in H oder CO_2 graue Rk.-Prodd., vielleicht Phosphate von niederwertigem In, l. in HCl unter Entw. eines hauptsächlich aus H bestehenden Gases. A. Thiel u. H. Koelsch.

i) *Gegen Salze und deren Lsgg.* — Zu S. 37, Z. 11 v. o. — Nach Wicke einfügen: S. a. Wöhler (*Ann.* **79**, 126; *J. prakt. Chem.* **54**, 138; *Pharm. C.-B.* **1851**, 751; *J. B.* **1851**, 364).

k) *Gegen organische Verbb.* — Zu S. 38, Z. 15 v. o. — Zu Berthaud einfügen: *Bull. soc. chim.* [4] **1**, 146; *C.-B.* **1907** I 1400.

Zu Z. 38, Z. 17 v. o. — Wirkt auf $COCl_2$ beim Sublimieren in diesem Gase nicht ein. J. Davy (*Phil. Trans.* **1812**, 144; *Schw.* **3**, (1811) 429; **9**, (1813) 199; *Gilb.* **40**, (1812) 220; **43**, (1813) 296). — P-Dämpfe reagieren auf $H.CO_2Na$ in Ggw. von H bei 200° unter B. von $Na_2C_2O_4$ und PH_3 nach: $6H.CO_2Na + 2P = 3Na_2C_2O_4 + 2PH_3$. A. C. Vournasos (*Compt. rend.* **150**, 464; *C.-B.* **1910** I, 1415).

II. Roter Phosphor. a) *Hellroter.* 1. *Gegen NH_3 und Alkalien.* — Zu S. 39, Z. 22 v. u. — Wird durch fl. NH_3 schwarz gefärbt. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1597; *C.-B.* **1908** II, 12).

b) *Dunkelroter.* 1. *Gegen Luft und Elemente.* — Zu S. 40, Z. 14 v. o. — Verändert sich an der Luft und wird feucht, indem er sich oxydiert. Er unterscheidet sich hierin vom gewöhnlichen P nur durch die Geschwindigkeit des Vorganges. A. STOCK u. FR. GOMOLKA.

Zu S. 40, Z. 26 v. o. — Einw. von As auf roten P bei der Sublimation: G. LINCK u. P. MÖLLER.

4. *Gegen Salze, Oxyde und Sulfide.* — Zu S. 42, Z. 24 v. u. — Wirft man kleine Mengen von rotem P und $(NH_4)_2CO_3$ in einen rotglühenden Porzellantiegel, so wird geschm. schwarzes P_2O_5 erhalten. G. GORE (*Chem. N.* **50**, 124; *J. B.* **1884**, 368).

5. *Gegen organische Verbb.* — Zu S. 42, Z. 23 v. u. — Katalytische Dehydratation von Alkoholen: J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **144**, 1109; *Bull. soc. chim.* [4] 1, 687; *C.-B.* **1907** II, 289 u. 1154). — Liefert beim schnellen Erhitzen mit $H.CO_2Na$ in H auf 400° PH_3. A. C. VOURNASOS. — Einw. auf $C_6H_5.NO_2$ bei Ggw. von Säuren oder Alkalien: TH. WEYL (*Ber.* **39**, (1906) 4340; **40**, (1907) 970 u. 3608; *C.-B.* **1907** I, 541 u. 1030; II, 1404).

Auf S. 42 ist hinter Z. 7 einzufügen:

III. *Metallischer Phosphor.* — Ist chemisch weniger reaktionsfähig als roter P. Erleidet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich Oxydation. Diese erfolgt anfangs sehr langsam, dann immer schneller und führt schließlich zum Zerfließen des Prod. Die durch Sublimation bei 460° bis 470° dargestellten Kriställchen oxydieren sich alsbald nach dem Öffnen des Glasrohres und sind nach 14 Tagen verschwunden. A. STOCK u. FR. GOMOLKA.

L. Gegenseitige Beziehungen der verschiedenen Modifikationen. — Zu S. 44, Z. 14 v. o. — Durch Erhitzen im geschlossenen Rohre gelangt man von sämtlichen Arten des P zu derselben gelben Schmelze. Ihre Farbe entspricht etwa derjenigen einer k. gesättigten Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ in dünnen Schichten. Erhitzt man die Schmelze höher, so wird sie dunkler gelb und dehnt sich stark aus. — Erhitzt man HITTORF'schen, dunkelroten und nach S. 826 dargestellten roten P nebeneinander in drei mit einer Hg-Luftpumpe verbundenen Glasröhren in der Luftleere, so destilliert der HITTORF'sche zuerst. Nach 10 stündigem Erwärmen auf 350° ist er bereits zum größten Teile übergegangen, während bei den beiden anderen nur Anfänge einer Sublimation zu erkennen sind. Erst bei 420° erfolgt auch bei dunkelrotem und rotem ganz gleichzeitig lebhafte Dest. Der letzte Teil des HITTORF'schen P verflüchtigt sich erst gegen 500° unter Hinterlassung eines schwarzen, Pb enthaltenden Rückstandes. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1605; *C.-B.* **1908** II, 12).

Zu S. 44, Z. 24 v. u. — Während für die Umwandlung des isolierten gewöhnlichen P in roten bei 280° der Dampfdruck für die Umwandlungsgeschwindigkeit maßgebend ist, tritt in Lsgg. an seine Stelle die mol. Konz. oder der osmotische Druck, was dadurch bewiesen wird, daß die Umwandlung bei sonst gleichen Bedingungen mit der Temp. steigt. So verwandelt sich gewöhnlicher P in Terpentinöl bei 285° bis 290° in 8 bis 10 Stunden in roten, während bei 230° bis 235° in 52 Stunden keine Umwandlung eintritt. Der Einfluß der Konz. ergab sich aus dem Vergleich einer CS_2-Lsg. mit 90 g in 1 l mit einer Terpentinöl-Lsg. mit 25 g in 1 l. Erstere hatte in 15 Stunden bei 260° bis 265° reichlich roten P geliefert, letztere in 40 Stunden nicht. Dieser Einfluß der

Konz. ist unabhängig vom Lösungsmittel. P ohne Lösungsmittel wandelt sich bei Tempp., bei denen in Ggw. von Lösungsmitteln B. von rotem P bereits eintritt, noch nicht um. Der Dampfdruck des P in solchen Lsgg. kann geringer sein als der, bei welchem die Verwandlung des isolierten gewöhnlichen P in roten erst vor sich gehen kann. Terpentinöl reagiert mit P bei 260° nicht; bei 0° scheidet sich aus einer bei 25° gesättigten Lsg. gewöhnlicher P in Kristallen aus. A. Colson (*Compt. rend.* **146**, 71; *C.-B.* **1908** I, 795). Die Umwandlung ist immer von der B. einer geringen Menge von PH_3 begleitet, und dieser erleichtert und beschleunigt die Umwandlung, wenn er zu einer Lsg. von gewöhnlichem P in Terpentinöl gebracht wird. Erhitzt man den so erhaltenen roten P trocken in der Luftleere, so entwickelt sich ein P enthaltendes Gas, und gleichzeitig bildet sich etwas $P_{12}H_6$. Aus diesen Verss. ist zu folgern, daß die Umwandlung des gelösten P keine einfache mol. Kondensation, sondern das Ergebnis einer Reihe von chemischen Prozessen ist. Dem entspricht auch, daß in oxydierenden Lösungsmitteln, wie Äthylbenzoat, die Umwandlung des gewöhnlichen P in roten nicht eintritt. A. Colson (*Compt. rend.* **146**, 401; *C.-B.* **1908** I, 1251). Als Ursache der Umwandlung von gewöhnlichem P in roten in Lsg. ist eine chemische Wrkg. des Lösungsmittels nach: $4P\,(\text{weiß}) + H_2 = P_4H_2 = 4P\,(\text{rot}) + H_2$ anzunehmen. A. Colson (*Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 554; *C.-B.* **1908** II, 926). — Vorlesungsvers.: F. Zecchini (*Gazz. chim. ital.* **37** I, 422; *C.-B.* **1907** II, 438). — Die Ursache der Umwandlung von gewöhnlichem in roten P ist das Licht, wesentlich das des sichtbaren Spektrums. Beobachtet man in der Quarzkammer des Kardioid-Ultramikroskops bei etwa 1500-facher Vergrößerung, so sieht man fast momentan nach der Belichtung in dem dunklen Sehfelde weiße submikroskopische Pünktchen im geringen Abstand von etwa 1/2 μ auftreten, deren Helligkeit infolge ihres Wachstums rapid zunimmt. Die weißen Teilchen gehen sämtlich in rote über. Die farbige Umwandlung des P erfolgt also erst nach B. einer kolloiden Phase. Bewirkt man die erste Beleuchtung mit gedämpftem Lichte, so haben die meisten Pünktchen viel größeren Abstand voneinander während ihre Helligkeit zunimmt, bilden sich nach drei oder mehr Seiten hin weißliche Verlängerungen. Im intensiven Lichte zeigen die Teilchen dann in wenigen Sekunden starke Lichtemission und laufen rot an. Die Erscheinung geht im Dunkeln nicht zurück. Bei einer hochkonz. Lsg. von P in CS_2 beobachtet man noch eine frühere Phase; die Beleuchtung bewirkt blitzartig die B. weißer Submikronen mit lebhafter Molekularbewegung, die aber sofort adsorbiert werden und an den Wänden der Quarzkammer hängen bleiben. H. Siedentopf (*Ber.* **43**, 692; *C.-B.* **1910** I, 1215).

Zu S. 44, Z. 21 v. u. — Nach Schrötter einfügen: S. a. W. Hempel (*Ber.* **18**, 998; *J. B.* **1885**, 453).

M. Atomgewicht, Molekulargröße und Atomkonstanten. — Zu S. 45, Z. 25 v. o. — G. Ter Gazarian (*Compt. rend.* **148**, 1397; *J. Chim. Phys.* **7**, 337; *C.-B.* **1909** II, 104 u. 1035) ermittelte für das Mol.-Gew. des PH_3 den Mittelwert 33.930 und ber. daraus das At.-Gew. des P zu 30.906 (abgerundet auf 30.91). — Im Durchschnitt von 9 Analysen fanden G. P. Baxter u. Gr. Jones (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 298; *Z. anorg. Chem.* **66**, 97; *C.-B.* **1910** I, 1330) das Verhältnis $3AgBr : Ag_3PO_4$ zu 1.34562. Daraus ber. sich das At.-Gew. des P für Ag = 107.88 zu 31.04; für Ag = 107.87 zu 31.03; für Ag = 107.86 zu 31.02.

O. Physiologisches Verhalten. I. Gewöhnlicher Phosphor. — Zu S. 48, Z. 31 v. o. — S. a. noch: M. Kochmann (*Arch. Physiol.* **119**, 417; *C.-B.* **1907** II, 1435); W. Ginsberg (*Beitr. chem. Physiol. Pathol.* **10**, 411; *C.-B.* **1907** II, 1929); Graham Lusk (*Am. J. Physiol.* **19**, (1907) 461; *C.-B.* **1908** I, 57); G. von Bergmann u. E. Savini (*Z. exp. Path.* **4**, (1907) 817; *C.-B.* **1908** I, 875); O. Porges u. E. Přibram (*Arch. exp. Path.* **59**, 20; *C.-B.* **1908** II, 897); J. u. S. Bondi (*Z. exp. Path.* **6**, 254; *C.-B.* **1909** II, 228); H. Lührig (*Pharm. C.-H.* **50**, 825; *C.-B.* **1909** II, 2028); E. Neubauer (*Arch. exp. Path.* **61**, 387; *C.-B.* **1909** II, 2093); C. Ragazzi (*Arch. Farm. sperim.* **8**, (1909) 515 u. 529; *C.-B.* **1910** I, 754); Y. Kotake (*Z. physiol. Chem.* **65**, 397; *C.-B.* **1910** II, 35); G. Grund (*Z. Biol.* **54**, 173; *C.-B.* **1910** II, 326).

Zu S. 48, Z. 31 v. o. — Wrkg. des P auf den Kreislauf des Ca bei normalen und bei rhachitischen Kindern: M. Flamini (*Arch. Farm. sperim.* **6**, (1907) 653; *C.-B.* **1908** I, 659). — Assimilation des P im Embryonalleben des Hühnchens: E. Carpiaux (*Bull. Acad. Belg.*

1908, 283; *C.-B.* **1908** II, 337). — Beteiligung des P am Aufbau des Chlorophylls: S. besonders J. Stoklasa, V. Brdlik u. J. Just (*Ber. d. Bot. Ges.* **26a**, 69; *C.-B.* **1908** I, 1461); M. Tswett (*Ber. d. Bot. Ges.* **26a**, 214; *C.-B.* **1908** I, 1841). — P und die B. der Aminosäuren in den höheren Pflanzen: F. Scurti (*Staz. sperim. agrar. ital.* **41**, 456; *C.-B.* **1908** II, 1370).

P. Verwendung. I. Gewöhnlicher Phosphor. — Zu S. 48, Z. 8 v. u. In der Gasanalyse. W. Hempel (*Gasanal. Methoden, 3. Aufl., Braunschweig* **1900**); Cl. Winkler (*Lehrb. tech. Gasanalyse, 3. Aufl., Leipzig* **1901**); H. A. Hunicke (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, 205; *C.-B.* **1909** II, 1178); M. Centnerszwer (*Chem. Ztg.* **34**, 494; *C.-B.* **1910** II, 39). Zum Nachweis von Jodaten. F. Sonstadt (*Chem. N.* **28**, 288; *J. B.* **1873**, 912).

II. Roter Phosphor. b) *Dunkelroter.* — Zur Zündholzfabrikation. — Zu S. 49, Z. 7 v. o. — E. Crivelli (*Ind. chim.* **8**, (1908) 381; **9**, (1909) 4, 17 u. 37; *C.-B.* **1909** I, 1677). — Zum Nachweis von Jodsäure und Jodaten. E. Polacci (*Gazz. chim. ital.* **1873**, 474; *J. B.* **1873**, 912). S. a. F. Sonstadt.

Auf S. 49 ist hinter Z. 7 v. o. einzufügen:

P[1]. Metallphosphide. a) *Allgemeines.* — Näheres bei den einzelnen Metallen. — P verbindet sich mit den meisten Metallen, obgleich seine Affinität zu ihnen geringer ist als die des Schwefels. Kraut. — In ihrer Verwandtschaft zum P steigen die Metalle nach folgender Reihe: Pd, Pt bis Fe, Cu, Mn bis Ni, Co, Zn bis Ag, Au ab. W. Müller-Erzbach (*Ber. d. physik. Ges.* **1882**, 19; *Wied. Ann. Beibl.* **6**, 317; *J. B.* **1882**, 8). — Al, Bi, Pb und Hg verbinden sich nicht direkt mit P, und nur von Hg läßt sich ein beständiges Phosphid gewinnen. Au und Ag absorbieren P direkt unter B. leicht zersetzlicher Phosphide. K, Na, Mg, Zn, Cd, Cu, Sn, Pt, Fe, Ni, Co, Cr und Mn verbinden sich leicht mit Phosphor. Granger (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 5; *C.-B.* **1898** I, 1262; *Arch. phys. nat.* [4] **6**, 391; *C.-B.* **1898** II, 1004).

b) *Bildung und Darstellung.* — 1. Durch Erhitzen von P für sich oder in H mit dem Metall, wobei die Vereinigung oft unter Feuererscheinung erfolgt. Bei kaum beginnender Rotglut verbinden sich mit P unter lebhafter Feuererscheinung: Pd, Pt, Ni, Co, Fe, Cu, Mn und Ir, ohne Feuererscheinung Sn, Zn, Ag und Gold. Schrötter (*Ber. Wien. Akad.* **1849**, 301; *J. B.* **1849**, 246). S. a. Vigier (*Bull. soc. chim.* **3**, 5; *Chem. N.* **3**, 273; *J. B.* **1861**, 116); O. Emmerling (*Ber.* **12**, 152; *J. B.* **1879**, 232) und N. H. Wickhorst (*J. Am. Chem. Soc.* **19**, 393; *C.-B.* **1897** II, 73). Beim Überleiten von dampfförmigem P in H über Al wird Al_3P_7 erhalten. L. Frank (*Chem. Ztg.* **22**, 236; *C.-B.* **1898** I, 1014). Mn_3P_2 wird gebildet, wenn pulverförmiges Mn mit rotem P zuerst in H, zuletzt über dem Leuchtgas-Sauerstoffgebläse erhitzt wird. E. Wedekind (*Ber.* **40**, 1259; *C.-B.* **1907** I, 1567). Bei der Einw. von dampfförmigem P auf Zn oder Cd bei Rotglut werden Zn_3P_2 und ZnP_2, bzw. Cd_3P_2 und CdP_2 erhalten. Regnault (*Compt. rend.* **76**, 283; *J. B.* **1873**, 274). Durch Erhitzen von Klavierdraht im Dampfe von P wird Fe_8P gewonnen. Sidot (*Compt. rend.* **74**, 1425; *Dingl.* **205**, 118; *J. B.* **1872**, 206); Freese (*Ber.* **5**, 604; *J. B.* **1872**, 207). Fein verteiltes reduziertes Fe liefert Fe_2P, wenn es mit P bis zum schwachen Glühen erhitzt wird. Hvoslef (*Ann.* **100**, (1856) 99; *J. prakt. Chem.* **70**, 149; *C.-B.* **1857**, 39; *J. B.* **1856**, 284). Dämpfe von P vereinigen sich mit schwach glühendem dünnen Kupferbleche zu Cu_4P, Hvoslef, bei mehrstündiger Einw. in Rotglut zu Cu_5P, Granger (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1041; *Ber.* **25**, *Ref.* 102; *C.-B.* **1892** I, 277), bei direkter Einw. auf Cu zu Cu_5P_2. Granger (*Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 755; *C.-B.* **1893** I, 204). S. a. E. Heyn u. O. Bauer (*Mitt. Materialpr.-Amt* **24**, 93; *C.-B.* **1906** II, 1597). — 2. Die Darst. erfolgt sehr bequem mit Hilfe der Aluminothermie. Fonzes-Diacon (*Compt. rend.* **130**, 1314; *C.-B.* **1900** II, 19); A. Colani (*Compt. rend.* **141**, 33; *C.-B.* **1905** II, 440); C. Matignon u. R. Trannoy (*Compt. rend.* **141**, 190; *C.-B.* **1905** II, 743). — 3. Durch Einw. von metallischem K auf roten P bei Ggw. von fl. NH_3 entsteht $KP_5,3NH_3$, welches sich beim Erhitzen unter Verlust von NH_3 in KP_5 verwandelt. Analog und reiner wird die Verb. NaP_3 erhalten. G. Hugot (*Compt. rend.* **121**, 206; *C.-B.* **1895** II, 524). — 4. Beim Erhitzen einiger Metalloxyde mit P, wobei ein Teil des P oxydiert wird, während der andere Teil sich mit dem reduzierten Metalle verbindet. Durch Einw. von

dampfförmigem P auf ZnO oder CdO bei Rotglut werden Zn_3P_2 und ZnP_2, bzw. Cd_3P_2 und CdP_2 gewonnen. REGNAULT. — 5. Durch Kochen von gewöhnlichem P mit Lsgg. von Metallsalzen. A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* 8, (1836) 109). Kocht man gereinigten gewöhnlichen P mit einer konz. Lsg. von $CuSO_4$, so entfärbt sich diese unter B. von Kupferphosphid. R. BÖTTGER (*Pogg.* **101**, 453; *J. prakt. Chem.* **70**, 439; *Dingl.* **144**, 203; *C.-B.* **1857**, 438; *J. B.* **1857**, 107). Roter P bedeckt sich dabei nur oberflächlich, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an gewöhnlichem P, mit Metallphosphid. R. BÖTTGER. — 6. Bei der Einw. von P auf Metalle in alkal. Lsgg. A. OPPENHEIMER (*Ber.* 5, 979; *J. B.* **1872**, 205). — 7. Beim Erhitzen von P mit Metallchloriden. Durch allmähliches Erhitzen von zwei Schiffchen, welche mit P und $FeCl_3$ gefüllt sind, in CO_2 bis zum Weichwerden des Glases wird Fe_2P_3 erhalten. GRANGER (*Compt. rend.* **122**, 936; *C.-B.* **1896** I, 1094). Ebenso reagieren auch die Chloride von Ni, Co und Kupfer. GRANGER (*Compt. rend.* **122**, 1484; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, 1086; *C.-B.* **1896** II, 339 u. 916). Mn_5P_2 entsteht beim Erhitzen von $MnCl_2$ und gewöhnlichem P im H-Strom. E. WEDEKIND. — 8. Durch Einw. von gewöhnlichem P auf Halogenide in Lsgg. von CS_2. Ein Phosphid SbP wird durch Einw. der Lsgg. von P und $SbBr_3$ in CS_2 erhalten. W. RAMSAY u. R. W. EMERSON MC JVOR (*Ber.* 6, 1362; *J. B.* **1873**, 229). Vgl. dagegen M. RAGG (*Österr. Chem. Ztg.* **1**, 94; *C.-B.* **1898** II, 170). — 9. Bei der Einw. von PH_3 auf Metalle, Metalloxyde und Salze. PH_3 wirkt bei 180° bis 200° auf Cu unter B. von Cu_3P ein. E. RUBENOVITCH (*Compt. rend.* **128**, 1398; *C.-B.* **1899** II, 176). Bei der Einw. einer Lsg. von As_2O_3 in HCl auf PH_3 wird AsP gebildet. GAVAZZI (*Gazz. chim. ital.* **13**, 328; *Ber.* **16**, 2279; *J. B.* **1883**, 437). Bei der Einw. von PH_3 auf verschiedene Schwermetallsalze, speziell des Cu und Wismuts. P. KULISCH (*Ann.* **231**, 327; *Ber.* **19**, (1886) *Ref.* 205; *C.-B.* **1885**, 805; *J. B.* **1886**, 431). — 10. Durch Zusammenglühen eines Metalls mit H_3PO_4 oder mit einem primären Phosphat, mit oder ohne Zusatz von Kohle, wobei ein Teil des Metalls oder der Kohle oxydiert wird. Beim Zusammenschmelzen von Calciumphosphat mit Fe im Hochofen entsteht ein Eisenphosphid. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **74**, 1427; *J. B.* **1872**, 207). H_3PO_4 enthaltende Materialien (Apatit, Phosphorit, Knochen, Thomasschlacken usw.) werden mit der zur B. eines Mono- oder Disilikats erforderlichen Menge von Sand, dem entsprechenden Metalle oder Metalloxyde und Kohle gemischt und der erforderlichen Temp. ausgesetzt, wodurch einerseits die entsprechenden Silikate, andererseits die Metallphosphide erhalten werden. Hierbei werden die Metalloxyde, falls solche vorhanden sind, bedeutend früher reduziert, als die Zers. der Phosphate beginnt. Das reduzierte Metall bildet viele kleine, durch die ganze M. verteilte Kügelchen. Tritt nun bei Steigerung der Temp. die Zers. der Phosphate in Silikate neben freiem dampfförmigen P ein, so wird letzterer von den fein verteilten Partikelchen sofort absorbiert, und das Phosphid vereinigt sich bei schließlich eintretendem Dünnflusse der Silikate zu einem Regulus. P. MELLMANN (*D. R.-P.* 45175 (1888); *C.-B.* **1889** I, 176). — 11. Durch Zusammenglühen eines primären Phosphats mit Kohle und Metallsulfiden. — 12. Manche Metalle, wie z. B. Ag, geben beim Erhitzen mit P_3N_5 Phosphide. A. STOCK u. B. HOFFMANN (*Ber.* **36**, 314; *C.-B.* **1903** I, 557). — 13. Beim Erhitzen von Phosphorhalogeniden mit Metallen. Beim Erhitzen in PFl_3, PCl_3 oder PBr_3 werden Fe, Ni und Co unter B. eines Phosphids und des entsprechenden Metallchlorids angegriffen. GRANGER (*Compt. rend.* **123**, 176; *Ber.* **29**. *Ref.* 619; *C.-B.* **1896** II, 530). Beim Erhitzen von Cu mit PCl_3 oder mit PBr_3 im Rohre auf 300° entsteht Kupferphosphid. Beim Überleiten von PCl_3 mittels CO_2 über schwach erhitztes Cu bildet sich CuP_2. Mit PFl_3 wird unter den gleichen Bedingungen erst bei Rotglut Cu_5P_2 erhalten. GRANGER (*Compt. rend.* **120**, 923; *Ber.* **28**, *Ref.* 412; *Bull. soc. chim.* [3] **13**, 873; *C.-B.* **1895** I, 1108; II, 889). Quecksilberphosphid entsteht beim Erhitzen von P_2J_4 mit Hg im Rohre auf 275° bis 380°. GRANGER (*Compt. rend.* **115**, 229; *C.-B.* **1892** II, 447). — 14. Auf elektrolytischem Wege. In ein Bad, welches H_3PO_4 bzw. konz. Lsgg. primärer Phosphate enthält, wird eine Kohlenelektrode und eine kleinere Elektrode aus dem Metalle, dessen Phosphid gebildet werden soll, eingehängt. Beim Durchgange des elektrischen Stromes scheidet sich P ab und verbindet sich mit der sich erhitzenden Metallelektrode zu einer Phosphorlegierung, die abschmilzt. L. DILL (*D. R.-P.* 99128 (1897); *C.-B.* **1899** I, 240). Die Phosphorverbindungen werden mit dem zu legierenden und gegebenenfalls gleichzeitig auszuscheidenden Metalle zweckmäßig in Form von dessen Sauerstoffverbindungen im elektrischen Ofen so behandelt, daß man zur Erzielung einer hohen Spannung und schnellen Einleitung des Prozesses zwei indifferente Elektroden (Karborund,

CaC_2, Magneteisen oder Ferrosilicium) verwendet, von welchen die Kathode im Verlaufe des Prozesses selbsttätig mit Metall umhüllt wird. Um einerseits eine Oxydation der Anode zu verhüten, andererseits zur Vermeidung von Explosionen dauernd eine reduzierende Gasatmosphäre im elektrischen Ofen zu erhalten, empfiehlt sich ein Zusatz von Kohle zur Beschickung. MAX MEYER (*D. R.-P.* 105834 (1898); *C.-B.* **1900** I, 444). H_3PO_4 enthaltende Eisenschlacken werden in ähnlicher Weise wie bei der Darst. von CaC_2 (s. ds. Handb. II, 2, 320) im elektrischen Ofen mit Kohle erhitzt, wobei der bei der Umwandlung der Metalle in Karbid freiwerdende P sich mit dem Fe zu Eisenphosphid verbindet. A. WIECZORECK (*D. R.-P.* 111639 (1898); *C.-B.* **1900** II, 606). — 15. Man reibt ein trockenes Metalloxyd mit rotem P, Dextrin, NH_4Cl und Kolophonium zusammen und preßt aus dem erhaltenen Gemenge Blöcke, wobei die Rk. schon in der Kälte von statten geht. GEBR. SEYBOTH (*D. R.-P.* 190450 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1954). — Über Phosphorverbindungen von Metalloiden vgl. bei diesen.

c) *Eigenschaften.* — Die Metallphosphide sind fest und fast sämtlich spröde. Sie zeigen meistenteils Metallglanz und sind undurchsichtig. — Bei sehr hoher Temp. geben einzelne ihren Gehalt an P ab. Nur bei einigen Phosphiden wird der P und zugleich auch das Metall an der Luft bei gewöhnlicher Temp. oxydiert. Beim Erhitzen aber findet in allen Fällen Verbrennung des P und bisweilen B. einer P-O-Verb. statt. Die Phosphide von Sn und Zn werden bei höherer Temp. ebensowenig zerlegt wie die von Pd, Pt, Ni, Co, Fe, Cu, Mn und Ir; die von Ag und Au werden beim Erhitzen zersetzt. SCHRÖTTER. Vgl. a. GRANGER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, 5; *C.-B.* **1898** I, 1262).

Die Verbb. des P mit den Alkalimetallen werden durch W. unter B. des betr. Metalloxyds, von H_3PO_2 und PH_3 zers. Schon an feuchter Luft tritt Zers. unter Entw. von PH_3 ein. G. HUGOT. Die Phosphide von Zn, Sn, Fe und Cu werden von W. nicht angegriffen, die von Mg, Na und Ca dagegen unter Entw. von PH_3 zerlegt. Die anderen Phosphide werden durch Säuren teils schon in der Kälte, teils erst beim Erwärmen unter Entw. von PH_3 zersetzt. R. LÜPKE (*Z. physik.-chem. Unterr.* **3**, 280; *C.-B.* **1890** II, 642). — Die durch Einw. von PH_3 auf Lsgg. von Schwermetallsalzen entstehenden Phosphide liefern bei der Zers. mit starken Säuren nicht selbstentzündlichen PH_3, mit Ausnahme des Cadmiumphosphids. P. KULISCH. S. a. TEED (*Analyst* **19**, 133; *C.-B.* **1894** II, 114). — HNO_3 oder HClO oxydieren Metallphosphide zu Orthophosphaten.

Q. Nachweis und Bestimmung des Phosphors. I. Gewöhnlicher Phosphor. a) *Nachweis.* — ζ) Mikrochemischer Nachweis. — Zu S. 49, Z. 31 v. u. — B. SJOLLEMA (*Chem. Weekbl.* **5**, 11; *C.-B.* **1908** I, 762). — In mkr. Präparaten pflanzlicher und tierischer Gewebe: A. ARCANGELI (*Gazz. chim. ital.* **37**, II, 148; *C.-B.* **1907** II, 1268).

Auf S. 49 ist hinter Z. 30 v. u. einzufügen:

η) Mittels der photographischen Platte. — L. SABBATINI (*Atti dei Linc.* [5] **18** I, 468; *C.-B.* **1909** II, 149).

ϑ) In Zündmassen. — TH. E. THORPE (*J. Chem. Soc.* **95**, 440; *C.-B.* **1909** I, 1437).

ι) In Geweben. — G. G. NASMITH u. E. FIDLAR (*J. Physiol.* **37**, 278; *C.-B.* **1908** II, 1207); C. BONGIOVANNI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **42**, 116; *C.-B.* **1909** I, 1265).

κ) *In Vergiftungsfällen.* — Zu S. 50, Z. 9 v. o. — J. HABERMANN (*Z. anal. Chem.* **46**, 574; *C.-B.* **1907** II, 1574); J. PESET (*Z. anal. Chem.* **48**, 35; *C.-B.* **1909** I, 579); E. FILIPPI u. S. OBERTO (*Arch. Farm. sperim.* **8**, 211; *C.-B.* **1909** II, 1078).

b) *Bestimmung.* — β) Durch Oxydation zu H_3PO_4 und Bestimmung dieser. — Zu S. 50, Z. 24 v. o. — A. STOCK (*Ber.* **41**, 1595; *C.-B.* **1908** II, 12). — Vgl. a. noch R. J. WYSOR (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, 45; *C.-B.* **1910** II, 41).

γ) *Spezielle Methoden.* — *Im Phosphorzinn, Bronzen und Phosphiden.* — Zu S. 50, Z. 31 v. u. — W. GEMMELL u. S. L. ARCHBUTT (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 427; *C.-B.* **1908** II, 97); E. SCHÜRMANN (*Mitt. Materialpr.-Amt* **27**, 474; *C.-B.* **1910** I, 685).

Im Eisen und Stahl. — Zu S. 51, Z. 17 v. u. — G. CHESNEAU (*Compt. rend.* **145**, 720; **146**, 758; *C.-B.* **1907** II, 2077; **1908** I, 1948); H. E. DILLNER (*St. u. Eisen* **27**, (1907) 1699; *C.-B.* **1908** I, 672); F. W. HINRICHSEN u. M. FRANK (*Mitt. Materialpr.-Amt* **25**, 293; *St. u. Eisen* **28**, 295; *C.-B.* **1908** I, 1327); G. MISSON (*Chem. Ztg.* **32**, 633; *C.-B.* **1908** II, 443); R. SCHRÖDER (*St. u. Eisen* **29**, 1158; *C.-B.* **1909** II, 655); BERICHT DER CHEMIKERKOMMISSION DES VEREINS DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (*St. u. Eisen* **29**, 850; *C.-B.* **1909** II, 931); W. C. DANFORTH (*Iron Age* **1909**, 1120; *C.-B.* **1909** II, 1502); F. W. HINRICHSEN u. TH. DIECKMANN (*St. u. Eisen* **29**, 1276; *C.-B.* **1909** II, 2039).

Im Phosphoröl. — Zu S. 51, Z. 10 v. u. — E. WÖRNER (*Pharm. Ztg.* **53**, 398; *C.-B.* **1908** II, 97); H. KORTE (*Pharm. Ztg.* **53**, 655; *C.-B.* **1908** II, 1059); P. BOHRISCH (*Pharm. C.-H.* **50**, 19, 41, 69 u. 597; *C.-B.* **1909** I, 1034; II, 1152); C. STICH (*Pharm. Ztg.* **54**, 387; *C.-B.* **1909** II, 54).

In organischen Verbindungen. — Zu S. 52, Z. 4 v. o. — J. BAY (*Compt. rend.* **146**, 814; *C.-B.* **1908** I, 1948); S. W. PARR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 764; *C.-B.* **1908** II, 198); H. PRINGSHEIM (*Ber.* **41**, (1908) 4267; *C.-B.* **1909** I, 317).

Auf S. 52 ist hinter Z. 6 v. o. einzufügen:

Im Fleisch. — P. E. TROWBRIDGE (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 675; *C.-B.* **1910** I, 1290).

Im Lecithin. — J. NERKING (*Biochem. Z.* **23**, (1909) 262; *Hyg. Rdsch.* **20**, (1910) 116; *C.-B.* **1910** I, 938 u. 1804).

Im Koks. — H. M. ULLMANN u. N. W. BUCH (*Chem. N.* **101**, 6; *C.-B.* **1910** I, 773).

Im Calciumkarbid. — F. W. HINRICHSEN (*Mitt. Materialpr.-Amt* **25**, 110; *C.-B.* **1907** II, 1356).

In den durch die kalorimetrische Bombe verbrennbaren Stoffen. — P. LEMOULT (*Compt. rend.* **149**, 511; *C.-B.* **1909** II, 1773).

Best. von Extraktiv- und Proteinphosphor. — W. KOCH (*J. Biol. Chem.* **3**, 159; *C.-B.* **1907** II, 415).

Indirekte kolorimetrische Best. mit Uranacetat und $K_4Fe(CN)_6$. — R. B. GIBSON u. CL. ESTES (*J. Biol. Chem.* **6**, 349; *C.-B.* **1909** II, 1164).

PHOSPHOR UND WASSERSTOFF.

Auf S. 53 ist hinter Z. 18 v. u. einzufügen:

B[1]. P_9H_2. *Fester Phosphorwasserstoff.* a) *Bildung.* — Ein fester Phosphorwasserstoff, der mit $P_{12}H_6$ nicht identisch sein dürfte, bildet sich als Nebenprod. bei der Einw. von NH_3 auf gewöhnlichen P [s. S. 826]. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1603; *C.-B.* **1908** II, 12). — 1. $P_{12}H_6$ spaltet beim Erwärmen in der Luft auf 175° 0.97% bis 0.99% H ab. Die Zus. des Rückstandes ist konstant. Die einfachste Gleichung für die Entstehung lautet: $5P_{12}H_6 = 6P_9H_2 + 6PH_3$. A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2847; *C.-B.* **1909** II, 896). — 2. Beim Erhitzen der schwarzen NH_3-Salze des P_9H_2 [s. S. 856] in der Luftleere bis 200° oder beim Erwärmen mit verd. HCl. A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2858; *C.-B.* **1909** II, 897).

b) *Darstellung.* — Zur schnellen Gewinnung erhitzt man $P_{12}H_6$ in einem zunächst vollständig luftleeren Gefäße allmählich auf 175° und hält diese Temp. konstant, bis die Gasentw. ganz gering geworden ist. Es genügt dazu 1- bis 2stündiges Erwärmen. In Ermangelung einer Hg-Luftpumpe kann man die Darst. allenfalls auch im CO_2-Strome vornehmen. Steigert man die Temp. langsam, so bekommt man P_9H_2, meist als lockeres Pulver, das das Vol. des $P_{12}H_6$ bewahrt. Erhitzt man dagegen schnell, so erhält man ein kompaktes Prod.; der $P_{12}H_6$ schm. vorübergehend, indem er sich gleichzeitig zers. und aufbläht; fast in demselben Augenblicke wird dann die nun schon größtenteils aus P_9H_2 bestehende M. wieder fest und behält dabei die blasige

Struktur. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2847; *C.-B.* **1909** II, 896).

c) *Eigenschaften.* — Intensiv orange gefärbt. D.[16]: 1.95; also erheblich größer als die von $P_{12}H_6$. — Beim Erhitzen in der Luftleere über die Entstehungstemp. gibt P_9H_2 allmählich wachsende Gasmengen ab. Lebhaft wird die Zers. erst zwischen 260° und 300°. In dem Gasgemenge von PH_3 und H überwiegt ersterer. Durch sehr langes (ungefär 24 Stunden fortgesetztes) Erwärmen des P_9H_2 in tiefer Luftleere auf 340° bis 360° gelangt man schließlich zu fast reinem P, der nur noch sehr wenig H, aber natürlich auch die glühbeständigen Verunreinigungen des Ausgangsmaterials enthält. — Ein Lösungsmittel ist nicht zu finden; geschm. gewöhnlicher P nimmt P_9H_2 nicht merklich auf. — Hält sich bei Ausschluß von Wasserdampf unverändert, vermehrt aber an freier Luft langsam sein Gew. und nimmt unter Entstehung von PH_3 und Phosphorsäuren saure Rk. an. — Fl. PH_3 wirkt nicht ein; der Vorgang: $5P_{12}H_6 = 6P_9H_2 + 6PH_3$ ist also nicht ohne weiteres umkehrbar. — K. W. oder verd. Säuren greifen bei kürzerer Einw. nicht merklich an, starke HNO_3 oxydiert unter Feuererscheinung. Wss. Alkalien färben in der Kälte dunkel und lösen in der Siedhitze unter Entw. von PH_3. Auch alkohol. Alkalien bilden in der Wärme Lsgg. Wss. NH_3 bräunt nur schwach; fl. NH_3 löst mit größter Leichtigkeit auf. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2847; *C.-B.* **1909** II, 896). L. in fl. NH_3 unter ganz geringer Entw. von PH_3 (gef. 0.09%, 0.12%, 0.12% H) mit roter Farbe. Die Lsg. hinterläßt nach dem Verdampfen des NH_3 eine schwarze M., die mit der aus $P_{12}H_6$ erhaltenen [s. S. 835] in allen Stücken identisch ist. [Näheres s. S. 855.] — Die rote Lsg. ist wahrscheinlich kolloid. Sie entfärbt sich in der Hitze und scheidet einen schwarzen Stoff aus. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2853; *C.-B.* **1909** II, 897). — Verhält sich gegen Piperidin genau so wie $P_{12}H_6$ [s. S. 55]. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2863; *C.-B.* **1909** II, 897).

Die nach (2) erhaltene Substanz gleicht äußerlich vollkommen der nach (1) dargestellten, hat auch fast dieselbe D. (1.90 bei Zimmertemp.) und zeigt die gleichen chemischen Eigenschaften, ist aber unreiner, da sie bei der langen Berührung mit dem wss. Medium H_3PO_4 und Spuren von Cl aufgenommen hat: A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2861; *C.-B.* **1909** II, 897).

Gef. nach (1) im Mittel: 99.1% P. 0.726 H (ber. 99.28, 0.72) A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2847; *C.-B.* **1909** II, 896). — Gef. nach (2): 91.7% bis 95.3% P, 0.61 bis 0.77, im Mittel 0.73 H, 1.37 bis 4.78 Rückstand. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2861; *C.-B.* **1909** II, 897).

C. P_4H_2, *bzw.* $P_{12}H_6$. *Fester Phosphorwasserstoff.* I. *Bildung.* — Auf der letzten Zeile von S. 53 vor η) einzufügen: Dabei entsteht ein Gemenge mit viel elementarem P. Auch sind die Ausbeuten verschwindend klein. Die mit PBr_3 abgeschiedenen Prodd. waren offenbar größtenteils hellroter P; auch scheint sich bei der Einw. von PH_3 auf die Halogen-Verbb. des P noch selbstentzündlicher PH_3 zu bilden. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2839; *C.-B.* **1909** II, 895).

Auf S. 54, Z. 2 v. o. einzufügen. — ϑ) Poröse Stoffe (Kohle, Bimsstein, Watte) überziehen sich mit $P_{12}H_6$, sobald sie in eine Atm. von selbstentzündlichem PH_3 gebracht werden. Man benutzt am besten gekörntes entwässertes $CaCl_2$, da bei den andern Stoffen eine Trennung des $P_{12}H_6$ von seiner Unterlage nicht möglich ist. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

Zu S. 54, Z. 10 v. o. — Die Zers. von P_2J_4 durch W. ist für die prakt. Darst. nicht zu gebrauchen, da $P_{12}H_6$ sich hier inmitten verwickelter Rkk. augenscheinlich nur als Nebenprod. bildet. [S. a. S. 869.] A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

Zu S. 54, Z. 17 v. o. — k) Erhitzt man den durch Umwandlung von gewöhnlichem P in Lsgg. von Terpentinöl bei Ggw. von PH_3 erhaltenen roten P trocken in der Luftleere, so entwickelt sich ein P enthaltendes Gas, und gleichzeitig wird etwas $P_{12}H_6$ gebildet. A. Colson (*Compt. rend.* **146**, 401; *C.-B.* **1908** I, 1251). — l) Neben PH_3 bei Einw. von konz. HCl auf ZnP_2. P. Jolibois (*Compt. rend.* **147**, 801; *C.-B.* **1908** II, 1985). Man bekommt so nur schlechte Ausbeuten an unreinen Prodd. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

II. *Darstellung.* a) *Aus Calciumphosphid.* — Zu S. 54, Z. 21 v. u. — Die Ausbeuten hängen stark von der Beschaffenheit des benutzten Phosphids ab. Reine, aus Ca und P dargestellte Phosphide sind unbrauchbar. Man benutzt das käufliche Präparat (von Königswarter & Ebell) und läßt die Stücke in erwärmtes W. fallen. Beim Einleiten des PH_3 in konz. HCl bildet sich $P_{12}H_6$ von sehr wechselnder Reinheit. Er besitzt nur in den seltensten Fällen die charakteristische hellgelbe Farbe und ist meist rötlichgelb, orange, stellenweise auch intensiv rot. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger. — γ) Man füllt den Apparat [Fig. s. Original] mit CO_2 und wirft die etwa 1 cm dicken Phosphidstücke durch ein Rohr in das W. hinein, sodaß die Entw. von PH_3 schnell und gleichmäßig von statten geht. 1 kg Calciumphosphid läßt sich in ungefähr 6 Stunden verarbeiten. Der PH_3 wird durch drei mit gekörntem $CaCl_2$ gefüllte Röhren geleitet und scheidet bei Berührung mit dem $CaCl_2$ sofort rein gelben $P_{12}H_6$ ab. Entstehen in der an die Röhren angeschlossenen, mit HCl gefüllten Waschflasche größere Mengen von $P_{12}H_6$, so ist der Vers. zu unterbrechen. Wenn alles Phosphid verbraucht ist, wird der Apparat wieder mit CO_2 gefüllt und auseinander genommen. Das letzte $CaCl_2$-Rohr wird bei der nächsten Darst. als erstes verwendet. Man schüttet den Inhalt der Röhre in kleinen Anteilen in etwa 500 ccm HCl ein, die auf 0° abgekühlt und andauernd kräftig gerührt wird. Erwärmung und direktes Sonnenlicht müssen vermieden werden. Nachdem alles $CaCl_2$ in Lsg. gegangen ist, hebert man (der $P_{12}H_6$ schwimmt größtenteils auf der Fl.) die Lsg. möglichst ab und wäscht das Prod. wiederholt mit eiskaltem W. (indem man es jedesmal zunächst etwa 5 Min. lang darin aufrührt), schließlich noch je einmal mit gekühltem A. und mit über Na frisch dest. Ae. aus. Dabei entstehen weißlich-gelbe kolloide Lsgg., deren Gehalt an $P_{12}H_6$ aber nur gering ist. Man trocknet das zentrifugierte, lockere, rein gelbe Pulver im luftleeren Exsikkator je 12 Stunden lang über H_2SO_4 und über P_2O_5 und füllt es dann sogleich in ein fest zu verschließendes braunes Glas, das im gewöhnlichen Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt wird. Die Ausbeute beträgt für 1 kg Calciumphosphid etwa 8 g $P_{12}H_6$. Das Trocknen wird am besten im Eisschrank vorgenommen; bei Zimmertemp. erfährt $P_{12}H_6$ leicht plötzliche teilweise Zers., indem sich einzelne Partien unter Entw. von PH_3 rot färben und zusammensintern. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um eine spontane Umwandlung in P_9H_2 [s. S. 832]. Bei trockenem Material tritt diese Erscheinung nicht mehr ein. Wesentlich länger als 24 Stunden soll $P_{12}H_6$ nicht in der Luftleere stehen, da er allmählich PH_3 abspaltet. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

III. *Physikalische Eigenschaften.* a) *Allgemeines, Farbe, Geruch, Geschmack.* — Zu S. 55, Z. 2 v. o. — Frisch dargestellt kanariengelbes, geruchloses, auf Lackmuspapier neutral reagierendes, amorphes Pulver. Hält sich im Dunkeln über H_2SO_4 oder P_2O_5 fast unverändert. Nimmt schon nach kurzem Aufbewahren in der Luft saure Rk. an und riecht nach PH_3. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

Auf S. 55 ist hinter Z. 2 v. o. einzufügen:

a¹) *Spezifisches Gewicht.* — $D.^{19}$: 1.83. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

c) *Löslichkeit.* — Zu S. 55, Z. 12 v. o. — L. in P_2H_4 und geschm. P. Andere Fll., die $P_{12}H_6$ in merklicher Menge aufnehmen, konnten nicht ermittelt werden. Verflüssigter PH_3 löst nicht. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

e) *Verhalten am Licht.* — Zu S. 55, Z. 19 v. o. — Zers. sich im Lichte schnell. Wenn man ihn in geschlossenen Röhren den Sonnenstrahlen aussetzt, färbt er sich in einigen Tagen rot und entwickelt große Mengen Gas, die sich beim Öffnen des Glases entzünden. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

IV. *Chemisches Verhalten.* — a) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 55, Z. 18 v. u. — Entzündet sich, wenn er auf eine 200° w. Unterlage gebracht wird. Beim schnellen Erhitzen in der absol. Luftleere verflüchtigen sich kleine Mengen unverändert. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2839; *C.-B.* **1909** II, 895). S. a. P_9H_2, S. 832. — Als 0.1120 g $P_{12}H_6$ in der Luftleere der Hg-Luftpumpe unter langsamer Steigerung der Temp. erhitzt wurden, begannen bei 60° Spuren von Gas zu entweichen, von 90° an mehr. Gleichzeitig ging die gelbe Farbe des $P_{12}H_6$ erst in Orange, bei höherer Temp. in Zinnoberrot und Dunkelrot über. Bei 300° entwich kaum noch Gas; von ungefähr 360° an destillierte P. Schließlich hinterblieb nur ein geringer, auch bei 500° nicht flüchtiger, flockiger Rückstand. Von 14.64 ccm (red.) Gas waren 12.12 ccm PH_3. Das Gewicht des destillierten P betrug 0.0919 g, das des Rückstandes 0.0011 g. Oder unter Abrechnung des Rückstandes 98.11 % P, 1.69 H (ber. für $P_{12}H_6$: 98.40, 1.60). Die Tatsache, daß die bei 60° anfangende Gasentw. bei 200° fast ganz aufhört und erst bei 260° wieder einsetzt, spricht für die B. eines neuen festen Phosphorwasserstoffs. [Näheres s. P_9H_2, S. 832.] A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2847; *C.-B.* **1909** II, 896).

c) *Gegen NH_3 und Piperidin.* — Zu S. 55, Z. 5 v. u. — Der Satz: „Vgl. Piperidinsalz usw.“ ist zu streichen.

Zu S. 56, Z. 3 v. o. — Löst sich schon bei —40° in fl. NH_3 sofort mit roter Farbe und unter Entw. von PH_3 auf, im Filtrierrohr bei Zimmertemp. ohne Rückstand. Die Lsg. ist durchsichtig, anfangs etwa wie $^1/_{20}$ n.J-Lsg., nach einigen Tagen hellgelbrot. Beim Öffnen des Rohres entweichen NH_3 und PH_3 und es hinterbleibt eine schwarze Substanz [näheres s. S. 855], die sich nicht unmittelbar von $P_{12}H_6$, sondern von P_9H_2 ableitet. $P_{12}H_6$ wird also durch fl. NH_3 unter Entw. von PH_3 in P_9H_2 übergeführt. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2853; *C.-B.* **1909** II, 897).

Auf S. 56 ist hinter Z. 22 v. o. einzufügen:

V. *Physiologisches Verhalten.* — Übt physiologische Wrkgg. nur dadurch aus, daß er allmählich PH_3 abspaltet. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2839; *C.-B.* **1909** II, 895).

VI. *Verwendung.* — Zur Herstellung einer Zündmasse für an beliebiger Reibfläche entzündliche hygienische Streichhölzer. Soc. an. fabriche riunite di flammiferi (*D. R.-P.* 192028 (1906); *C.-B.* **1908** I, 696).

Zu S. 56, Z. 20 v. u. — Gef. bei sechs P-Bestt. Zahlen zwischen 98.2 % und 98.5 % P (ber. 98.40), im Mittel von 14 Analysen verschiedener Präparate 1.544 % H (ber. 1.60). Die gemessenen Gasvol. betrugen 20 bis 43 ccm. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger.

F. *PH_3. Gasförmiger Phosphorwasserstoff.* — Auf S. 58, Z. 17 v. u. anzufügen. — *Phosphin.*

I. *Bildung.* a) *Des nicht selbstentzündlichen Gases.* — Auf S. 61 hinter Z. 7 v. o. einzufügen:

21. Beim Lösen von gewöhnlichem P in N_2H_4,H_2O tritt schwacher Geruch nach PH_3 auf. C. A. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **14**, 87; *C.-B.* **1895** II, 289).

22. Neben P_4H_2 bei Einw. von konz. HCl auf ZnP_2. P. JOLIBOIS (*Compt. rend.* **147**, 801; *C.-B.* **1908** II, 1985).

23. Man unterwirft geschm. $H.CO_2Na$ bei 200° in einer Atm. von H der Einw. von P-Dämpfen: $6H.CO_2Na + 2P = 3Na_2C_2O_4 + 2PH_3$. Die gleiche Rk. vollzieht sich, wenn man ein Gemisch von 1 T. rotem P mit 5 T. $H.CO_2Na$ in H schnell auf 400° erhitzt. Ähnliche Resultate werden durch Erhitzen äquimol. Gemische von $H.CO_2Na$ und Na_2HPO_3 oder Na_2HPO_4 erhalten. Für Vorlesungs-Verss. empfiehlt es sich, anstatt $H.CO_2Na$ ein äquimol. Gemisch desselben mit NaOH und rotem P zu erhitzen; hierbei entsteht an Stelle von $Na_2C_2O_4$ Natriumkarbonat. A. C. VOURNASOS (*Compt. rend.* **150**, 464; *C.-B.* **1910** I, 1415).

II. *Darstellung.* a) *Des nicht selbstentzündlichen Gases.* — Zu S. 62, Z. 19 v. u. — Das nach: $3Ca_3(PO_4)_2 + 8Al_2 = 3Ca_3P_2 + 8Al_2O_3$ entstehende Gemisch liefert bei der Zers. durch W. nicht selbstentzündlichen PH_3, der an Verunreinigungen lediglich einige % H enthält. C. MATIGNON u. R. TRANNOY (*Compt. rend.* **148**, 167; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, 266; *C.-B.* **1909** I, 905 u. 1463). — Fläschchen zur Erzeugung des Gases: B. KÖNIG (*Z. physik.-chem. Unterr.* **21**, 185; *C.-B.* **1908** II, 381).

Auf S. 63, Z. 32 v. u. ist einzufügen:

10. Um schnell kleine Mengen vollständig reinen PH_3 darzustellen, erhitzt man $P_{12}H_6$ in der Luftleere. A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2850; *C.-B.* **1909** II, 986).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — c) *Spez. Gew.* — Zu S. 65, Z. 20 v. o. — D. (bezogen auf Luft) 1.1829 (Mittel). G. TER GAZARIAN (*Compt. rend.* **148**, 1397; *J. Chim. Phys.* **7**, 337; *C.-B.* **1909** II, 104 u. 1035).

Zu S. 65, Z. 21 v. o. — 1 l PH_3 wiegt im Mittel 1.5293 g. G. TER GAZARIAN.

Auf S. 65 ist hinter Z. 21 v. o. einzufügen:

c¹) *Mol.-Gew.* — 33.930 (Mittel). G. TER GAZARIAN.

d) *Thermisches.*

Auf S. 65, Z. 22 v. o. ist einzufügen:

Mol. Verbrennungswärme. — Bei konst. Vol. 310 Kal., bei konst. Druck 311.2 Kal. P. LEMOULT.

Zu S. 65, Z. 24 v. o. — Siedet bei −85° und erstarrt bei −132.5°. K. OLSZEWSKI (*Anz. Akad. Krakau* **1908**, 375 u. 483; *C.-B.* **1908** II, 1328).

Bildungswärme. — Zu S. 65, Z. 33 v. o. — P(weiß) + H_3(Gas) = PH_3(Gas) .... −5.8 Kal. P. LEMOULT (*Compt. rend.* **145**, 374; *C.-B.* **1907** II, 1147).

e) *Kritische Daten.* — Zu S. 65, Z. 4 v. u. — Kritische Temp.: 51.3°; kritischer Druck: 64.5 Atm. PH. A. GUYE (*Mém. phys. nat.* **35**, 547; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, 339; *C.-B.* **1909** I, 713 u. 1792).

g) *Löslichkeit.* — Zu S. 66, Z. 4 v. o. — 1 Vol. W. löst bei 17° 0.26 Vol. PH_3. A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2855; *C.-B.* **1909** II, 987).

Zu S. 66, Z. 18 v. o. — 1 Vol. 50%ig. H_2SO_4 löst 0.05 Vol. PH_3. A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER.

IV. *Chemisches Verhalten.* — Auf S. 67, Z. 16 v. u. ist vor a) einzufügen. — Rolle bei der Umwandlung von gewöhnlichem in roten P bei Ggw. von Terpentinöl s. S. 828.

f) *Gegen Halogenverbindungen.* — Zu S. 73, Z. 10 v. u. — Wirkt auf $HgCl_2$ und $HgBr_2$ unter B. von Hg_3Cl_3P bzw. $Hg_5Br_4P_2$ ein. $HgCl_2$ und $HgBr_2$ sind ausgezeichnete Absorptionsmittel für PH_3, deren Anwendung in der qualitativen und quan-

titativen Analyse Beachtung verdient. P. LEMOULT (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1175; *C.-B.* **1908** I, 443).

h) *Gegen Metalloxyde und Salze.* — Auf S. 74, Z. 8 v. o. lies. — *Gegen Metalloxyde, Karbide und Salze.*

Zu S. 74, Z. 12 v. o. — Einw. auf Metallkarbide: A. FRANK (*D. R.-P.* 174846 (1904); *C.-B.* **1906** II, 1092). — Kann im LEY-WIEGNER'schen Apparate an kein getrocknetes anorganisches Salz addiert werden. W. PETERS (*Ber.* **42**, (1909) 4826; *C.-B.* **1910** I, 411).

VI. *Analytisches.* — Zu S. 76, Z. 28 v. o. — A. FRAENKEL (*J. Gasbel.* **51**, 431; *C.-B.* **1908** II, 643).

PHOSPHOR UND SAUERSTOFF.

A. Sog. Phosphorsuboxyde.

b) P_4O. α) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 79, Z. 19 v. u. — 15. Reiner O wirkt auf reinen trockenen P unter vermindertem Drucke (18 bis 20 mm) unter B. von P_2O_3 und eines lebhaft gelb gefärbten Stoffes ein, aus dessen Lsg. in alkoh. KOH Salzsäure P_4O ausscheidet. [S. a. unten.] E. JUNGFLEISCH (*Compt. rend.* **145**, 325; *C.-B.* **1907** II, 1215). [Keine Analysen.]

γ) *Zusammensetzung und Natur.* — Hierher die Analysentabellen mit den dazu gehörigen Bemerkungen auf S. 81 und das Folgende:

Ist wahrscheinlich kein einheitlicher Stoff und entspricht der Zus. P_4O nicht. Enthält immer bis zu 1 % H, der sich mit einer Verunreinigung durch P_4H_2 nicht erklären läßt. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1597; *C.-B.* **1908** II, 12). — Nach Verss. von K. WEIDNER schloß A. GUTBIER (*Ber. Erl.* **40**, 176; *C.-B.* **1909** II, 1837) auf die Existenz von P_4O. S. dagegen A. STOCK (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1354; *C.-B.* **1910** I, 599). Ich habe mich durch eigene Verss. davon überzeugt, daß P_4O, nach den Vorschriften von A. MICHAELIS und Mitarbeitern dargestellt, bis zu 1 % H enthält. A. GUTBIER. — Wahrscheinlich spielen P_9H_2 und seine schwarzen Salze [s. S. 855] hier eine Rolle. A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2862; *C.-B.* **1909** II, 897). — Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen diesen Prodd. und dem durch Säuren aus frisch hergestellten Lsgg. von P_4S_3 in Alkalilauge entstehenden Nd. A. STOCK u. M. RUDOLPH (*Ber.* **43**, 157; *C.-B.* **1910** I, 897).

c) P_2O. — Zu S. 82, Z. 23 v. o. — Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen diesem Prod. und dem durch Säuren aus frisch hergestellten Lsgg. von P_4S_3 in Alkalilaugen entstehenden Nd. A. STOCK u. M. RUDOLPH (*Ber.* **43**, 157; *C.-B.* **1910** I, 897).

B. Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3 bzw. P_4O_6.

Auf S. 82, Z. 7 v. u. zu E. SCHARFF anfügen. — *Z. physik. Chem.* **62**, 179; *C.-B.* **1908** I, 2131.

I. *Bildung.* — Zu S. 83, Z. 2 v. o. unter b). — Während reiner trockener P durch reinen O in der Kälte unter gewöhnlichem Drucke ausschließlich zu P_2O_5 oxydiert wird, entstehen unter vermindertem Drucke (18 bis 20 mm) P_2O_3 und ein lebhaft gelb gefärbter Stoff [s. a. oben]. Diese eigenartige Oxydation des P in verd. O kann den P an der Luft bei gewöhnlicher Temp. selbstentzündlich machen. Bringt man z. B. in eine mit CO_2 gefüllte Röhre, deren Enden durch mit Glashähnen versehene Kautschukstopfen verschlossen sind, Stangen von P mit reiner trockener Oberfläche und läßt die Röhren an der Luft liegen, so beobachtet man, daß der P in der Nähe der Stopfen nach einiger Zeit matt wird, während der von dem Stopfen weiter entfernte glänzend bleibt. Der O der Luft ist durch den Stopfen diffundiert, langsam bis zum P gelangt und

hat diesen mit P_2O_3 und dem gelben Stoffe überzogen. Von diesem Augenblicke an fangen die äußeren Stangen des P, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, infolge der Ggw. von selbstentzündlichem P_2O_3 Feuer. E. JUNGFLEISCH (*Compt. rend.* **145**, 325; *C.-B.* **1907** II, 1215).

d) *Bei der unvollkommenen Verbrennung des P.* — Zu S. 84, Z. 30 v. u. — Dies kann man gut demonstrieren, wenn man P in einen Ansatz eines umgekehrten Kolbens bringt, der seitlich ein Quecksilbermanometer hat und am Halse in ein Gefäß mit Holzkohle endet. Kühlt man dieses mit fl. Luft ab, so kondensiert sich der O; wenn der Druck auf Bruchteile eines mm zurückgegangen ist, tritt das Leuchten ein, um bei weiterer Kondensation wieder zu verschwinden. Ein ähnlicher Versuch läßt sich mit einer Funkenröhre, die statt des Manometers angebracht ist, durchführen. J. DEWAR (*Chem. N.* **97**, 16; *C.-B.* **1908** I, 706).

Zu S. 84, Z. 12 v. u. — Die Erscheinungen der Trägheit des P gegenüber O treten auch in Lsgg. von P auf. Mit abnehmendem Partialdrucke des P nimmt auch der Leuchtdruck des O ab. Durch Auflösen von P in nichtflüchtigen Ölen wird seine Oxydationsfähigkeit gesteigert. Während der Oxydation des P bildet sich eine unbekannte Verb., die den Oxydationsprozeß autokatalytisch hemmt; sie ist wahrscheinlich identisch mit derjenigen, welche die Oxydation des festen P durch O von Atmosphärendruck trennt. M. CENTNERSZWER (*Kosmos* **35**, RADZISZWESKI-*Festband* 526; *C.-B.* **1910** II, 1022).

D. Phosphorpentoxyd. P_2O_5 bzw. P_4O_{10}.

I. *Bildung.* a) Aus Phosphor. — Zu S. 97, Z. 25 v. o. — Während reiner trockener P mit reinem O unter vermindertem Drucke (18 bis 20 mm) unter B. von P_2O_3 und eines lebhaft gelb gefärbten Stoffes reagiert [s. S. 837], wird er in der Kälte unter gewöhnlichem Drucke ausschließlich zu P_2O_5 oxydiert. E. JUNGFLEISCH (*Compt. rend.* **145**, 325; *C.-B.* **1907** II, 1215).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* c) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 100, Z. 6 v. o. — Schm. bei Rotglut. Liefert beim Erhitzen zwischen 180° und 250° ein Sublimat von prachtvoll ausgebildeten, diamantglänzenden Kristallen, die wahrscheinlich die kristallinische Modifikation des reinen P_2O_5 darstellen. Von 7.5 g P_2O_5 sublimierten in der Luftleere innerhalb 1 Stunde bei 250° und 11 mm Druck 0.38 g. Der Rückstand stellte eine gelbliche, in W. wl. M. dar, die gesintert war und offenbar zum größten Teile aus der amorphen Modifikation bestand. R. KEMPF (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, 228; *C.-B.* **1908** II, 1407).

V. *Chemisches Verhalten.* b) *Gegen Wasser, Säuren und deren Anhydride.* — Zu S. 101, Z. 21 v. o. — Beim Auflösen von P_2O_5 in einem Überschusse von W. bei Zimmertemp. ist ungefähr 75% der gesamten gel. Säure HPO_3, der Rest H_3PO_4, während $H_4P_2O_7$ nicht gebildet wird. E. B. R. PRIDEAUX (*Chem. N.* **99**, 161; *C.-B.* **1909** II, 104).

c) *Gegen Halogenverbindungen.* — Zu S. 101, Z. 8 v. u. — Einw. von PBr_5 gibt $POBr_3$ nach: $3PBr_5 + P_2O_5 = 5POBr_3$. E. BERGER (*Compt. rend.* **146**, 400; *C.-B.* **1908** I, 1446).

PHOSPHOR, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. Unterphosphorige Säure. H_3PO_2.

III. Darstellung und Reinigung. — Zu S. 104, Z. 4 v. u. — Läßt sich aus dem Ca-Salze frei machen, indem man dieses zunächst mit 1 Mol. Ammoniumoxalat umsetzt, dann das NH_4-Salz mit $BaCO_3$ bis zum Verschwinden des Geruchs nach NH_3 kocht und schließlich das Ba-Salz mit der äq. Menge H_2SO_4 zerlegt. G. HEIKEL (*Am. J. Pharm.* **80**, (1908) 581; *C.-B.* **1909** I, 1108).

IV. Physikalische Eigenschaften. 3. *Elektrisches.* — Zu S. 106, Z. 25 v. u. — Einfluß der Konz. auf die Optimumtemperatur der elektrischen Leitfähigkeit: H. WEGELINS (*Z. Elektrochem.* **14**, 514; *C.-B.* **1908** II, 1149).

V. Chemisches Verhalten. 2. *Gegen Elemente.* — Zu S. 106, Z. 11 v. u. — Wird durch J zu H_3PO_3 und H_3PO_4 oxydiert, doch geht die Oxydation bei Ggw. von freier Säure nur bis zu H_3PO_3 vor sich, während bei Ggw. von Alkali H_3PO_4 gebildet wird. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist von der Konz. des J unabhängig, wenn diese größer als 0.004 n. ist, und ist proportional der ersten Potenz der Konz. der H_3PO_2. Wird kein Überschuß an freier HCl zugesetzt, so wird die Rk. infolge des Anwachsens der H-Ionen autokatalytisch beschleunigt, bei Ggw. von HCl dagegen ergeben sich gute Konstanten der ersten Ordnung. Die Größe der Geschwindigkeitskonstanten variiert innerhalb enger Grenzen mit der Anfangskonzentration der H_3PO_2 und der zugefügten Mineralsäure. Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 18° und 25° 3.1 (für 10°). B. DILLON STEELE (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 101).

5. *Gegen Metalloxyde und Salze.* — Zu Z. 107, Z. 3 v. u. — Ferrisalze werden durch H_3PO_2 zu Ferrosalzen reduziert. A. SIEVERTS (*Z. anorg. Chem.* **64**, 29; *C.-B.* **1909** II, 1720).

Zu S. 108, Z. 13 v. o. — $PdCl_2$ wird durch H_3PO_2 in der Kälte reduziert. A. SIEVERTS.

7. *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 108, Z. 16 v. u. — Einw. auf Dinaphtopyranol: R. FOSSE (*Bull. soc. chim.* [4] **7**, 357; *C.-B.* **1910** II, 30).

VI. Konstitution. — Zu S. 108, Z. 6 v. u. — S. a. G. ODDO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 500; *C.-B.* **1907** I, 623).

VII. Hypophosphite; Unterphosphorigsaure Salze. d) *Verhalten der Lösungen.* — Zu S. 110, Z. 23 v. u. — Fein verteiltes Fe wird beim Erhitzen mit Hypophosphit-Lsgg. reichlich gelöst. — Fein verteiltes, aus NiO bzw. CoO reduziertes Ni bzw. Co oxydiert NaH_2PO_2 unter Entw. von H. — Gefälltes Cu zers. in der Siedehitze die Lsg. von NaH_2PO_2 unter Entw. von H und Oxydation. [Katalytische Oxydation von NaH_2PO_2 durch Kupfer: J. BOUGAULT (*Compt. rend.* **148**, 415; *C.-B.* **1909** II, 1081]. — Gefälltes Ag vermag eine sd. Lsg. von NaH_2PO_2 unter Einw. von H langsam zu oxydieren. Für die B. eines Silberhydrids wurden keinerlei Anhaltspunkte gef. — Die sd. Lsg. von NaH_2PO_2 zers. sich in Berührung mit gefälltem Au nach: $H_2PO_2' + H_2O = H_2PO_3' + H_2$. Das Metall wirkt dabei als Katalysator. Platinschwarz gibt mit Lsgg. von Hypophosphiten keine Entw. von H; ein Teil des Hypophosphits wird trotzdem, wahrscheinlich durch den im Platinschwarz enthaltenen O, oxydiert. — Hypophosphit-Lsgg. werden durch gefälltes Pd schon bei Zimmertemp. zu Phosphit oxydiert; in der Siedehitze wird dann auch das Phosphit in Berührung mit dem Pd langsam weiter oxydiert. Bei Abwesenheit von W. (in alkoh. Lsg.) wird NaH_2PO_2 durch Pd nicht zers. A. SIEVERTS. Wird reine NaH_2PO_2-Lsg. von bekanntem Gehalte mit Pd-Mohr versetzt, so findet man weniger H_3PO_3 und mehr H als der glatten Umsetzung von H_3PO_2 in H_3PO_3 entspricht. Neben H_3PO_3, die als Hauptprod. auftritt, läßt sich auch H_3PO_4 nachweisen. Die Katalyse bleibt also nicht bei H_3PO_3 stehen. Die Geschwindigkeit der Rk. wächst bei konstanter Hypophosphitmenge beträchlich schneller als die angewandten Pd-Mengen. Bei konstanter Pd-Menge nimmt sie schneller ab als die jeweilige Konz. des Hypophosphits. Zur erschöpften Rk.-Fl. hinzugefügte $PdCl_2$-Lsg. wird durch die H_3PO_3 schnell reduziert, ohne daß H entwickelt wird. Der Verlauf der Rk. wird unabhängig vom Katalysator in irgend einer Weise gestört. Mit der Konz. des Hypophosphits wächst zwar die Geschwindigkeit der Rk., aber beträchtlich langsamer als jene. Man beobachtet also sowohl in bezug auf die Konz. des Pd wie auf die des Hypophosphits Abweichung von den einfachen Gesetzen, und zwar in entgegengesetzten Richtungen. Durch HCN wird das

wasserspaltende System Hypophosphit-Pd gelähmt. In Ggw. von KCN bewirkt $PdCl_2$-Lsg. keine Entw. von H; auch die Reduktion zu Pd bleibt aus. Erst wenn durch fortgesetzte Zugabe von $PdCl_2$ das vorhandene KCN gebunden ist, entwickelt sich H. Bei Verwendung von Pd-Mohr erfolgt die Lähmung, je nach den zugesetzten Mengen von KCN, mehr oder weniger langsam; anfangs wird immer H entwickelt. Die Wasserspaltung kommt nur zustande, weil Pd mit dem frei werdenden H intermediär eine unbeständige Verb. liefert. A. BACH (*Ber.* **42**, (1909) 4463; *C.-B.* **1910** I, 142). — Ni und Co-Salze werden nicht reduziert. — $CuSO_4$ und NaH_2PO_2 reagieren verschieden je nach den Mengenverhältnissen. Ist $CuSO_4$ im Überschuß, so wird Cu ohne Entw. von H gefällt, und die Menge der oxydierten H_3PO_2 entspricht dem Übergange von $Cu^{\cdot\cdot}$ in Cu. Ist NaH_2PO_2 im Überschuß, so tritt Rk. nach: $2Cu^{\cdot\cdot} + 3H_2PO_2' + 3H_2O = 2CuH + 3H_2PO_3' + 4H^{\cdot}$ ein. $CuCl_2$ wird durch NaH_2PO_2 in CuCl, bei Überschuß von NaH_2PO_2 in CuH verwandelt. A. SIEVERTS. Schon beim Zusammenreiben von NaH_2PO_2 mit $CuSO_4$ bei Zimmertemp. erfolgt Rk. nach: $H_3PO_2 + 2H_2O = H_3PO_4 + 2H_2$. A. BACH. — Durch Silberphosphat in phosphorsaurer Lsg. wird bei der Einw. von NaH_2PO_2 genau so viel H_3PO_2 oxydiert, wie dem Übergang von $Ag^{\cdot}$ in Ag entspricht. Es ist dabei gleichgültig, ob sich das Ag-Salz oder das Reduktionsmittel im Überschusse befindet. — Lsgg. von $AuCl_3$ werden durch NaH_2PO_2 nach: $2Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2PO_2' + 3H_2O = 2Au + 3H_2PO_3' + 6H^{\cdot}$ oder nach: $4Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2PO_2' + 6H_2O = 4Au + 3H_2PO_4' + 12H^{\cdot}$ reduziert. — $PtCl_4$ wird durch NaH_2PO_2 nicht zu Metall reduziert. A. SIEVERTS.

5. *Physiologisches Verhalten.* — Zu S. 111, Z. 4 v. o. — S. a. A. PATTA (*Arch. Farm. Sperim.* **9**, 1; *C.-B.* **1910** I, 943).

VIII. Analytisches. a) *Erkennung.* — Zu S. 111, Z. 7 v. o. — 3. In Organen. R. EHRENFELD u. W. KULKA (*Z. physiol. Chem.* **59**, 43; **63**, 315; *C.-B.* **1909** I, 1504; **1910** I, 380). — 4. Im Harn. A. PATTA.

b) *Bestimmung.* — Zu S. 111, Z. 9 v. o. — Neben $H_4P_2O_6$, H_3PO_3 und H_3PO_4: A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 327; *C.-B.* **1910** I, 475).

B. Phosphorige Säure. H_3PO_3.

II. Bildung. — Zu S. 111, Z. 6 v. u. — 3[1]. Aus H_3PO_2 durch J bei Ggw. freier Mineralsäuren. B. D. STEELE (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** I, 101).

IV. Physikalische Eigenschaften. 1. *Allgemeines.* — Zu S. 113, Z. 16 v. u. — Mol.-Gew. gef. 47, bzw. 44. A. HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* **65**, 53; *C.-B.* **1901** I, 420).

V. Chemisches Verhalten. 2. *Gegen Elemente.* — Zu S. 114, Z. 3 v. u. — Die Rk.: $H_3PO_3 + {}^1/_2O_2 = H_3PO_4$ geht in Abwesenheit des Katalysators HJ weder im Lichte noch im Dunkeln meßbar vor sich. Der Vorgang charakterisiert sich als eine photochemische Katalyse. R. LUTHER u. J. PLOTNIKOW (*Z. physik. Chem.* **61**, 513; *C.-B.* **1908** I, 1822).

Zu S. 115, Z. 13 v. o. — Die Reduktion von J durch H_3PO_3 verläuft selbst in saurer Lsg. sehr langsam und nach den Gesetzen der zweiten Ordnung. W. FEDERLIN (*Z. physik. Chem.* **41**, 570; *C.-B.* **1902** II, 925). — Zwischen H_3PO_3 und J können zwei ganz verschiedene Rkk. verlaufen, je nachdem man in stark oder schwach saurer Lsg. arbeitet. Die Geschwindigkeit der ersteren Rk. ist der Konz. der H_3PO_3 und der Quadratwurzel aus der Konz. des J proportional, was so erklärt werden kann, daß H_3PO_3-Mol. oder -Ionen mit J-Atomen reagieren, die in geringer Menge durch Dissoziation von J-Mol. gebildet werden. Da diese Rk. durch $H^{\cdot}$-Ionen beschleunigt wird, so unterliegt sie einer autokatalytischen Beschleunigung. Vermindert man die Konz. der $H^{\cdot}$-Ionen, so wird die Rk. außerordentlich beschleunigt, verläuft nun aber so komplex, daß eine einfache Beziehung zwischen Rk.-Geschwindigkeit und Konz. nicht aufgefunden werden kann. Die zweite Rk. wird durch

H_3PO_3 oder $CH_3.CO_2Na$ beschleunigt, durch J oder KJ verzögert. B. D. STEELE (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 193; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 2203; *C.-B.* **1909** I, 501).

5. *Gegen Oxyde und Hydroxyde.* — Zu S. 116, Z. 15 v. o. — Eine Lsg. von Ag_2O in KCN wird von H_3PO_3 nicht reduziert. A. SIEVERTS (*Z. anorg. Chem.* **64**, 29; *C.-B.* **1909** II, 1720).

7. *Gegen Salze.* — Zu S. 116, Z. 20 v. o. — $K_2S_2O_8$ wirkt nur sehr langsam oxydierend. Setzt man zu dem Gemische von $K_2S_2O_8$ und H_3PO_3 Jodwasserstoff, so wird die Oxydation zu H_3PO_4 katalytisch beschleunigt. Fe und Cu, die die Rk. zwischen HJ und Persulfat beschleunigen, werden durch H_3PO_3 in ihrer katalytischen Wrkg. geschwächt, wahrscheinlich, weil sie durch H_3PO_3 und H_3PO_4 gebunden werden. W. FEDERLIN.

Zu S. 116, Z. 16 v. u. — Ni- und Co-Salze werden durch H_3PO_3 nicht reduziert. A. SIEVERTS.

Zu S. 116, Z. 10 v. u. — $CuSO_4$ und H_3PO_3 wirken aufeinander nach: $Cu^{\cdot\cdot} + H_2PO_3' + H_2O = Cu + H_2PO_4' + 2H^{\cdot}$. Lsgg. von H_3PO_3, die $CuSO_4$ enthalten, werden durch den O der Luft oxydiert. $CuCl_2$ wird zu CuCl reduziert. A. SIEVERTS.

Zu S. 116, Z. 8 v. u. — Durch Silberphosphat in phosphorsaurer Lsg. wird genau so viel H_3PO_3 oxydiert, wie dem Übergang des $Ag^{\cdot}$ in Ag entspricht, gleichgültig, ob sich das Ag-Salz oder das Reduktionsmittel im Überschusse befindet. Die bei der Reduktion von Silberphosphat-Lsg. oder ammoniakalischer Ag-Lsg. durch H_3PO_3 zuerst entstehenden schwarzen Ndd. enthalten das Ag als Metall, nicht als Suboxyd. A. SIEVERTS.

Zu S. 116, Z. 7 v. u. — Lsgg. von $AuCl_3$ werden nach: $2Au^{\cdot\cdot\cdot} + 3H_2PO_3' + 3H_2O = 2Au + 3H_2PO_4' + 6H^{\cdot}$ reduziert. $PdCl_2$ wird in der Kälte reduziert. A. SIEVERTS.

8. *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 117, Z. 17 v. o. — Durch Einw. von Diazoäthan entsteht Diäthylphosphorigsäureester. F. C. PALAZZO u. F. MAGGIACOMO (*Atti dei Linc.* [5] **17**, I, 432; *C.-B.* **1908** I, 1918).

VI. Konstitution. — Zu S. 117, Z. 7 v. u. — Der Säure kommt die asymmetrische Formel $(OH)_2P\langle{}^{O}_{H}$ zu. F. C. PALAZZO u. F. MAGGIACOMO (*Gazz. chim. ital.* **38** II, 115; *C.-B.* **1908** II, 1154).

Zu S. 117, Z. 5 v. u. — G. ODDO (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 500; *C.-B.* **1907** I, 623).

IX. Nachweis und Bestimmung. α) *Nachweis.* — Zu S. 119, Z. 17 v. u. — In Organen: R. EHRENFELD u. W. KULKA (*Z. physiol. Chem.* **59**, 43; **63**, 315; *C.-B.* **1909** I, 1504; **1910** I, 380).

β) *Bestimmung.* — Zu S. 119, Z. 13 v. u. — C. MARIE u. A. LUCAS (*Compt. rend.* **145**, 60; *C.-B.* **1907** II, 941). — Neben $H_4P_2O_6$, H_3PO_2 und H_3PO_4: A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 327; *C.-B.* **1910** I, 475).

D. Unterphosphorsäure. $H_4P_2O_6$ bzw. H_2PO_3.

II. *Bildung.* — Zu S. 121, Z. 17 v. o. — Bei der Darst. nach (5) scheint eine spez., wahrscheinlich katalytische, Wrkg. des Cu und Ag vorzuliegen, da die Nitrate von Zn, Mn, Ni, Co, $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ wirkungslos sind. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Ber.* **43**, 2003; *C.-B.* **1910** II, 437). — 6. In einer Ausbeute bis zu 60% bei der Elektrolyse eines schwach angesäuerten Bades zwischen einer Anode aus Metallphosphid und einer Kathode aus dem in dem Phosphid enthaltenen Metalle bei gewöhnlicher Temp. und 3 bis 10 Volt Polspannung. Als besonders geeignet erweist sich Kupferphosphid mit 14% P. Wahrscheinlich sind auch Ni- und Ag-Phosphide verwendbar; bei Eisenphosphid entsteht nur H_3PO_4. Als Bäder bewähren sich am besten 1- bis 2%ige H_2SO_4 oder 3- bis 5%ige $H.CO_2H$. Als Nebenprod. entsteht nur H_3PO_4. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER.

III. *Darstellung.* a) *Der Rohsäure und der Salze, aus denen sie gewonnen werden kann.* — Zu S. 122, Z. 12 v. u. — Das Verf. nach (2) leidet an großen Übelständen, da die sehr langsam verlaufende Oxydation an ein beschränktes Temp.-Intervall gebunden ist und mit sehr schlechten Ausbeuten verläuft. A. Rosenheim u. J. Pinsker. — Man legt in eine photographische Entwicklungsschale mit geriefeltem Boden eine Reihe von Glasstäben und quer über diese Unterlage je eine Stange von P und einen Glasstab, gießt so viel W. in die Schale, daß die Stangen halb bedeckt sind, legt auf den Rand der Schale eine Schicht Watte und bedeckt das Ganze mit einer Glasscheibe. Auf diese Weise wird der Zutritt der Luft etwas erschwert und eine zu lebhafte Oxydation verhindert. Steigt die Temp. dennoch zu hoch, sodaß ein Schmelzen des P zu befürchten ist, so bedeckt man die Glasscheibe mit Eis. Zur Gewinnung des swl. sauren Na-Salzes neutralisiert man die Fl. in Ggw. von Methylorange mit NaOH oder ersetzt das W. direkt durch eine Lsg. von $CH_3.CO_2Na$. Man verwandelt das Na-Salz in das Pb-Salz und zers. dieses durch H_2S. J. Cavalier u. E. Cornec (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 1058; *C.-B.* **1910** I, 144).

Zu S. 123, Z. 2 v. o. — Erhöht man die Konz. an HNO_3, so verläuft die Rk. zwar wesentlich stürmischer, aber auch mit besserer Ausbeute. In einem Rundkolben von 3 l Inhalt übergießt man 100 g Cu-Späne mit 100 ccm W. und 200 ccm HNO_3, D. 1.4. Nach Mäßigung der heftigen Rk. trägt man in die noch ungefähr 50^0 bis 70^0 warme Lsg. in kleinen Stücken vorsichtig P-Stangen ein, die durch mehrtägiges Stehen am Sonnenlicht mit einer Schicht von rotem P überzogen sind. Der Kolben wird, um den Luftzutritt zu beschränken, durch einen Trichter lose verschlossen. Ist alles Cu als Phosphid oder Schwamm aus der Lsg. ausgeschieden und diese mithin farblos geworden, so gießt man die Lauge ab, neutralisiert die Hälfte mit Na_2CO_3 und erhält nach Zusatz der anderen Hälfte aus der Lsg. reines $NaHPO_3,2H_2O$. Durch Zusatz von HNO_3 zum Rückstand regeneriert man die $Cu(NO_3)_2$-Lsg., mit der man nun dieselbe Rk. wiederholt. A. Rosenheim u. J. Pinsker.

Zu S. 123, Z. 12 v. o. — Ist zur bequemen Darst. von größeren Mengen kaum verwendbar. A. Rosenheim u. J. Pinsker.

IV. *Hydrate der Unterphosphorsäure.* a) $H_4P_2O_6,2H_2O = P_2O_4,4H_2O$. — Zu S. 123, Z. 12 v. u. — Innerhalb des Gebietes von 0^0 bis 60^0 scheint nur das Monohydrat H_2PO_3,H_2O stabil zu sein. A. Rosenheim u. M. Pritze (*Ber.* **41**, 2708; *C.-B.* **1908** II, 1154).

Zu S. 123, Z. 8 v. u. — Man schlämmt $BaPO_3$ in wenig W. auf (auf 75 g ungefähr 60 ccm W.) und versetzt die Emulsion unter starkem Rühren bei 4^0 bis 8^0 mit der ber. Menge H_2SO_4. Die abfiltrierte Lsg. wird zuerst bei 40^0 und ungefähr 40 mm Druck, dann (bei größerer Konz.) bei ungefähr 35^0 und 10 bis 20 mm Druck eingeengt, bis eine Kristallausscheidung beginnt. Aus der Lauge kristallisieren beim Stehen über H_2SO_4 in der Luftleere größere Mengen tafelförmiger, durchsichtiger Kristalle aus, die durch Zentrifugieren von der anhaftenden Lsg. befreit und dann kurz getrocknet werden. So scheiden sich in allen Fällen (bei 0^0, 40^0, 50^0 und 60^0) nur Kristalle von a) aus. A. Rosenheim u. M. Pritze.

Zu S. 123, letzte Zeile. — Schm. scharf bei 62^0. Bei vorsichtigem Entwässern bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 entsteht ein Sirup, der nicht wieder erstarrt und nach längerer Zeit die Rk. der H_3PO_4 und H_3PO_3 zeigt. A. Rosenheim u. M. Pritze.

b) $H_4P_2O_6,H_2O = P_2O_4,3H_2O$. — Zu S. 124, Z. 21 v. u. — Die Existenz des Hydrats ist nicht sicher bewiesen. A. Rosenheim u. M. Pritze.

c) $H_4P_2O_6 = P_2O_4,2H_2O$. — Zu S. 124, Z. 3 v. u. — Die B. dieses Prod. konnte nicht beobachtet werden. A. Rosenheim u. M. Pritze.

V. *Wässerige Lösung.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 125, Z. 12 v. u. — Ist eine mittelstarke Säure und verhält sich der H_3PO_4 sehr ähnlich. Sie reagiert

bei Anwendung von Methylorange einbasisch, wenn man der Berechnung die Formel H_2PO_3 zugrunde legt, während bei Zusatz von Phenolphtalein 2 Mol. H_2PO_3 durch 3 Mol. Alkalihydroxyd neutralisiert werden. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER.

VI. *Konstitution.* — Zu S. 127, Z. 9 v. u. — P. WALDEN (*Z. Elektrochem.* **14**, 718; *C.-B.* **1908** II, 1801) ber. die Mol.-Größe aus der Schmelzwärme und spez. Kohäsion beim F. zu H_2PO_3. — E. CORNEC (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 1081 u. 1121; *Compt. rend.* **150**, (1910) 108; *C.-B.* **1910** I, 409, 504 u. 993) schließt aus der Kryoskopie der freien Säure und ihrer K-Salze, sowie aus dem Vergleich der Leitfähigkeit des normalen Na-Salzes mit derjenigen des $Na_4P_2O_7$ auf die Formel $H_4P_2O_6$. — Die Mol.-Gew.-Bestimmungen des Methyl- und Äthylesters ergaben Werte von 133.5 bis 144.8, die für die einfache Formel H_2PO_3 beweisend zu sein scheinen. A. ROSENHEIM u. M. PRITZE. — Auch die ebullioskopischen Mol.-Gew.-Bestt. des Benzylsubphosphats führen zur Formel H_2PO_3. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER. — Mol. Leitvermögen bei 25.6° nach A. ROSENHEIM u. J. PINSKER:

v	15.8	31.6	63.2	126.4	252.8	505.6	1111.2
μ_1	182.4	199.8	221.5	246.0	276.5	304.7	369.7
μ_2	185.4	199.2	221.8	245.4	273.3	304.1	369.4
μ	183.7	199.5	221.7	245.7	274.9	304.4	369.6

Das auf $H_4P_2O_6$ ber. mol. Leitvermögen ergibt außerordentlich hohe Werte, die mit den Eigenschaften der Säure nicht in Einklang zu bringen sind. Dagegen verbieten es die Resultate der kryoskopischen Bestt. der wss. Säure unzweifelhaft, in den wss. Lsgg. die Existenz des einfachsten Mol. H_2PO_3 anzunehmen. Da aber alle anderen Beobachtungen und Messungen (Verhalten beim Titrieren, mol. Leitvermögen usw.) gegen die Formel $H_4P_2O_6$ sprechen, wird man zu der Annahme geführt, daß das Mol. H_2PO_3 in wss. Lsg. infolge starker Neigung zur Assoziation größere Komplexe $(H_2PO_3)_x$ bildet. Diese Annahme erklärt die Neigung zur B. vieler verschiedener Reihen von sauren Salzen, die Formel R_2PO_3 bei den ebullioskopischen Mol.-Gew.-Bestt. der Ester und erklärt, daß die elektrolytische B. der Säure [s. S. 841] sich in einem eng begrenzten Potentialgebiet, wahrscheinlich dem Oxydationspotential zu vierwertigem P, vollzieht. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER.

VIII. *Nachweis und Bestimmung.* a) *Nachweis.* — Zu S. 129, Z. 5 v. o. — Als Guanidinsubphosphat. A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Ber.* **43**, 2008; *C.-B.* **1910** II, 437).

b) *Bestimmung.* — Zu S. 129, Z. 9 v. o. — γ) Neben H_3PO_2, H_3PO_3 und H_3PO_4: A. ROSENHEIM u. J. PINSKER (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 327; *C.-B.* **1910** I, 475).

IX. *Zusammensetzung.* — Zu S. 129, Z. 19 v. o. — A. ROSENHEIM u. M. PRITZE ber. für H_2PO_3,H_2O: 81.80% H_2PO_3 und finden: 82.01%, 82.10% und 81.80%.

E. Orthophosphorsäure. H_3PO_4.

II. *Vorkommen.* a) *Im Mineralreiche. Bemerkenswerte Phosphatlager.* — Zu S. 131, Z. 15 v. o. bis S. 132, Z. 12 v. o. — An entsprechender Stelle an- oder einfügen: Algier, O. TIETZE (*Z. prakt. Geol.* **15**, 229; *C.-B.* **1907** II, 1351). — Kertsch, S. POPOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* **1907**, 127; *C.-B.* **1907** II, 1188). — Rylsk (Gouv. Kursk), P. TSCHIRWINSKI (*Annuaire geól. minér. Russie* **8**, 249; *Z. Kryst.* **46**, 296; *C.-B.* **1909** I, 1726). — Tunis, O. TIETZE.

b) *In organischen Substanzen. In Verbindung mit NH_3, K, Na, Ca, Mg und Fe.* α) *In Pflanzen.* — Zu S. 133, Z. 23 v. u. — J. STOKLASA, VL. BRDLIK u. A. ERNEST (*Ber. d. Bot. Ges.* **27**, 10; *C.-B.* **1909** I, 1096); J. SEISSL (*Z. landw. Vers.-Wes. Oesterr.* **12**, 157; *C.-B.* **1909** II, 136); W. ZALESKI (*Ber. d. Bot. Ges.* **27**, 202; *C.-B.* **1909** II, 137); A. PARROZZANI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **42**, (1909) 890; *C.-B.* **1910** I, 545).

β) *In tierischen Organen.* — Zu S. 133, Z. 8 v. u. — A. LIPSCHÜTZ (*Arch. exp. Path.* **62**, 244; *C.-B.* **1910** I, 940).
Zu S. 133, letzte Zeile. — Einfluß des Alters auf die Menge und die chemische Verteilung in den Nerven: CH. DHÉRÉ u. H. MAURICE (*Compt. rend.* **148**, 1124; *C.-B.* **1909** I, 2001). —

Ausscheidung von H_3PO_4 durch Kaninchen während der experimentellen Acidose: R. FITZ, C. L. ALSBERG u. L. J. HENDERSON (*Am. J. Physiol.* **18**, (1907) 113; *C.-B.* **1908** I, 873).
Zu S. 134, Z. 18 v. o. — J. BOCK (*Arch. exp. Path.* **58**, 227; *C.-B.* **1908** I, 1567).

c) *Im Boden.* — Zu S. 134, Z. 27 v. u. — G. S. FRAPS (*Am. Chem. J.* **39**, 579; *C.-B.* **1908** II, 92); H. BASSET JR. (*Z. anorg. Chem.* **59**, 51; *C.-B.* **1908** II, 759); R. PEROTTI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **42**, 537; *C.-B.* **1909** II, 1818).

d) *In Nahrungsmitteln.* — Zu S. 134, Z. 18 v. u. — P. CARLES (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 962; *Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **27**, 217; *C.-B.* **1909** II, 1886); T. FAIRLEY (*Analyst* **34**, (1909) 515; *C.-B.* **1910** I, 675); F. D. RATCLIFF (*Analyst* **34**, (1909) 517; *C.-B.* **1910** I, 676).

III. *Bildung.* — Auf S. 135 hinter Z. 6 v. o. einfügen:

2ᵃ. *Aus P_2O_5.* — Beim Auflösen von P_2O_5 in überschüssigem W. von Zimmertemp. ist ungefähr 25% der gel. Säure H_3PO_4, alles andere HPO_3. E. B. R. PRIDEAUX (*Chem. N.* **99**, 161; *C.-B.* **1909** II, 104).

3. *Aus H_3PO_2.* — Zu S. 135, Z. 11 v. o. — Durch J bei Ggw. von Alkali. B. D. STEELE (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1641; *C.-B.* **1908** II, 101).

IV. *Darstellung.* — Auf S. 137, hinter 1, d einfügen:

1¹. *Aus PCl_3.* — Man zerlegt frisch dest. PCl_3 vorsichtig mit W., oxydiert die entstehende H_3PO_3 mit HNO_3 und erhitzt das Rk.-Prod. längere Zeit. H. E. W. PHILLIPS (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 239; *J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 59; *C.-B.* **1909** I, 823). [Analysen fehlen.]

V. *Physikalische Eigenschaften der kristallisierten H_3PO_4 und ihrer Hydrate.* a) H_3PO_4. 1. *Kristallform, Löslichkeit.* — Zu S. 143, Z. 6 v. u. — Die 100%ige Säure kristallisiert bei 0° nicht, dagegen eine mit 43.26% Gehalt. H. E. W. PHILLIPS.

2. *Thermisches.* ζ) *Verschiedenes.* — Zu S. 145, Z. 8 v. o. — Mol.-Gew. gef. 54, 67 u. 78. A. HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* **65**, 58; *C-B.* **1909** I, 420). — Das Mol.-Gew. schwankt wenig mit der Zeit. Gef. a) für eine Lsg. von 7.906 g, b) 7.4676 g, c) 3.8805 g, d) 1.8798 g fl. H_3PO_4 in 100 g Eisessig:

	a)			b)		c)		d)	
Stunden	0.5	17	47	0.5	24	0.5	20	0.5	8
Mol.-Gew.	128.5	128.0	127.1	127.2	126.3	124.5	122.5	115.4	111.9

e) für eine Lsg. von 3.779 g fester H_3PO_4 in 100 g Eisessig:

Stunden	0.5	18
Mol.-Gew.	122.3	120.3

Das Mol.-Gew. der festen und fl. H_3PO_4 schwankt also zwischen H_3PO_4 (ber. 98) und $(H_3PO_4)_2$ (ber. 196), und dürfte $(H_3PO_4)_2$ entsprechen. H. GIRAN (*Compt. rend.* **146**, 1395; *Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 565; *C.-B.* **1908** II, 485 u. 845). — Kryoskopische Daten: E. CORNEC (*Compt. rend.* **149**, 676; *C.-B.* **1909** II, 1911).

Auf S. 145 ist hinter Z. 8 v. o. einzufügen:

a¹) $10H_3PO_4,H_2O$. — H_3PO_4 wird auf 96% konzentriert, und bei 24.38° die Kristallisation eingeleitet. — Große, durchsichtige Prismen, im Aussehen a) und b) sehr ähnlich. Verändert sich bei 26.2° (Übergang in H_3PO_4) noch nicht merklich und schm., wenn man langsam (1° in 5 Min.) weiter erhitzt, nur sehr allmählich. Bei 30° dauert es 1.5 Stunden, bei 42.3° 12 Minuten, bis 0.5 g völlig geschm. sind. A. SMITH u. A. W. C. MENZIES (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 1183; *C.-B.* **1910** I, 144).

b) $2H_3PO_4,H_2O$. — Zu S. 145, Z. 9 v. o. — Aus den Erstarrungspunkten der Gemische von W. und H_3PO_4 und den aus den gewonnenen Resultaten konstruierten Kurven ergeben sich 2 Minima bei $+22.5^0$ und -81^0, die den eutektischen Gemischen H_3PO_4, $0.135H_2O$, bzw. H_3PO_4, $3.205H_2O$ entsprechen, und ein Maximum, das dem Hydrat $2H_3PO_4,H_2O$ zukommt. H. Giran (*Compt. rend.* **146**, 1270; *Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 565; *C.-B.* **1908** II, 285 u. 845).

Zu S. 145, Z. 24 v. u. — Schm. bei 29.35^0. Bei diesem Punkte enthält die Lsg. dieselbe Menge H_3PO_4 wie das feste Hydrat. Der Dampfdruck der gesättigten Lsg. bei 24.99^0 ($\pm 0.01^0$) erreicht 0.85 mm. A. Smith u. A. W. C. Menzies.

VI. *Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösung der H_3PO_4.* a) *Spez. Gew.* — Zu S. 145, Z. 14 v. o. — S. a. W. Thörner (*Z. Apparatenk.* **3**, 165; *C.-B.* **1908** I, 2002); F. K. Cameron u. W. O. Robinson (*J. Phys. Chem.* **14**, 569; *C.-B.* **1910** II, 774).

b) *Kubischer Ausdehnungskoeffizient der wss. Lsg.* — Zu S. 147, Z. 19 v. u. — S. a. W. Thörner.

d) *Elektrisches Verhalten.* α) *Leitfähigkeit.* — Zu S. 148, Z. 21 v. o. — Leitfähigkeit k in reziproken Ohm bei $29.30^0(\pm 0.01^0)$ nach A. Smith u. A. W. C. Menzies (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 1191; *C.-B.* **1910** I, 145):

$^0/_0$ H_3PO_4	98.8	96.2	95.3	94.5	93.6	92.0	91.2	90.5	89.7
$k \times 10^4$	610.2	670.0	690.2	707.8	732.4	781.5	806.1	833.4	863.9

Die spez. Leitfähigkeit ($k^0_0 \times 10^4$) wächst mit der Konz. von $1.4^0/_0$ (140.0) bis $38.49^0/_0$ (1459.2), nimmt dann noch langsam bis $43.26^0/_0$ (1491.6) zu, wird bis $48.9^0/_0$ (1444.9) langsam kleiner, um schließlich bis $100^0/_0$ auf 140.6 zu sinken. H. E. W. Phillips. — Die Leitfähigkeit ist beträchtlich geringer als die von HPO_3. E. B. R. Prideaux. — Erniedrigung auf Zusatz von Salzen: M. Pouchon (*Le Radium* **5**, 167; *C.-B.* **1908** II, 1005). — Einfluß der Konz. auf die Optimumtemperatur: H. Wegelins (*Z. Elektrochem.* **14**, 514; *C.-B.* **1908** II, 1149).

β) *Äquivalent-Leitungsvermögen.* — Zu S. 148, Z. 27 v. u. —

C	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°
0.0	338	376	510	631	730	839	930
2.0	283.1	311.9	401	464	498	508	489
10.0	203.0	222.0	273	300	308	298	274
50.0	122.7	132.6	157.8	168.6	167.8	158	142
100.0	96.5	104.0	122.7	129.9	128.4	120.2	107.7

Ionisationsgrad in Prozenten:

C	18°	100°	156°
0.01	60	42	29.4
0.08	31	19.5	12.5

A. A. Noyes (*J. Chim. Phys.* **6**, 505; *C.-B.* **1908** II, 1324). — Endwerte der äq. Leitfähigkeit nach A. A. Noyes, A. C. Melcher, H. C. Cooper u. G. W. Eastman (*Z. physik. Chem.* **70**, 335; *C.-B.* **1910** I, 1321):

t°	18	25	50	75	100	128	156
Konz. 0	338.3	376	510	631	730	839	930
Konz. 100	96.5	104.0	122.7	129.9	128.4	120.2	107.7

Zu S. 149, Z. 4 v. o. unter δ). — Ionisationskonstanten bei 18°: $H_2PO_4' + H^\cdot = 1.1 \times 10^{-2}$; $HPO_4'' + H^\cdot = 1.95 \times 10^{-7}$; $PO_4''' + H^\cdot = 3.6 \times 10^{-13}$. — H_3PO_4 verhält sich mit seinem ersten H-At. wie eine ziemlich starke Säure, mit seinem zweiten H-At. wie eine schwache zwischen H_2CO_3 und H_2S und mit seinem dritten H-At. wie eine bemerkenswert schwache

Säure zwischen HCO_3' und HS'. G. A. Abott u. W. C. Bray (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 729; *C.-B.* **1909** II, 894). — H-Ionenkonz. in verd. Lsgg. von H_3PO_4 und NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4: W. E. Ringer (*Chem. Weekbl.* **6**, 446; *C.-B.* **1909** II, 1119).

f) *Verschiedenes.* — Zu S. 149, Z. 16 v. o. — S. a. A. Smith u. A. W. C. Menzies (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, (1909) 1191; *C.-B.* **1910** I, 145).

VII. *Chemisches Verhalten der Phosphorsäure.* — Auf S. 149, 1. Zeile von Abschnitt VII vor 1. einfügen. — Die 100%ige Säure reagiert weder mit Lackmus noch mit Na_2CO_3. H. E. W. Phillips (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 239; *J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 59; *C.-B.* **1909** I, 823).

1. *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 149, letzte Zeile. — Gegenseitiger Übergang von H_3PO_4, HPO_3 und $H_4P_2O_7$ ineinander beim Erhitzen: D. Balarew (*Z. anorg. Chem.* **67**, 234; *C.-B.* **1910** II, 365).

2. *Verhalten der wässrigen Lösung.* b) *Gegen Elemente.* — Zu S. 150, Z. 17 v. o. — In Lsgg. von H_3PO_4 ist der Übergangspunkt von passivem Fe zum aktiven eine Funktion der Stromdichte. H. G. Byers u. M. Darrin (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 750; *C.-B.* **1910** II, 367).

c) *Gegen Säuren und deren Anhydride.* — Zu S. 151, Z. 2. v. o. — Greift oberhalb 300° Quarzgefäße an. F. Mylius (*Z. anorg. Chem.* **44**, 221; *C.-B.* **1908** II, 927).

d) *Gegen Oxyde, Hydroxyde und Salze.* — Zu S. 151, Z. 16 v. u. — Im Falle $1H_3PO_4 + {}^1/_2CaO + 1NaOH$ fällt nicht $^2/_3$ der Säure in Gestalt des Doppelsalzes $Na_6Ba_3Ca_3(PO_4)_4$ aus, sondern knapp $^1/_3$ in Form von drei- und vierbasischen Salzen; $^2/_3$ der H_3PO_4 bleibt in Form von drei- und zweibasischem Salze gel. Die Basen verteilen sich also ungleichmäßig zwischen Nd. und Lsg. Läßt man $1H_3PO_4 + {}^1/_2BaO + 2NaOH$ längere Zeit stehen, so geht Na und 1Ba in den Nd., und fast die Hälfte der Säure wird gefällt. Auch im Falle $1H_3PO_4 + 1CaO(BaO) + 1NaOH(KOH)$ verteilen sich die Basen ungleich zwischen Nd. und Lsg. In der Lsg. existieren Mono- und Diphosphate, im Nd. Di-, Tri- und mitunter auch Tetraphosphate. Auch hier wird weniger als $^2/_3$ der Säure gefällt. Das Verhalten des MgO ist anders wie das von CaO und BaO; es hängt auch von der Natur des hinzugefügten Alkalis ab. Bei dem Verhältnis $1H_3PO_4 : {}^1/_2 MgO : 2$Alkali wird bei NaOH nur Mg gefällt, bei KOH wird etwas Alkali mitgerissen. Fügt man 1MgO + 1Alkali zu $1H_3PO_4$, so wird weit weniger H_3PO_4 gefällt (ungefähr nur $^1/_6$ des Ganzen); es bilden sich augenscheinlich l. Doppelphosphate, da das Dimagnesiumphosphat unl. ist und die Alkalimenge zur Fällung des gel. gebliebenen Mg ausreichen würde. A. Quartaroli (*Gazz. chim. ital.* **35** II, 290; *C.-B.* **1905** II, 1221).

Zu S. 151, Z. 14 v. u. — Nach Berthelot anfügen: A. Quartaroli (*Gazz. chim. ital.* **37** I, 198; *C.-B.* **1907** II, 283).

Zu S. 151, Z. 2 v. u. — Einfluß auf die Katalyse von N_2H_4,H_2SO_4: A. Purgotti u. L. Zanichelli (*Gazz. chim. ital.* **34** I, 57; *C.-B.* **1904** I, 986).

Zu S. 152, Z. 12 v. o. — Verhalten gegen Ammoniummolybdat bei Ggw. von Arsensäure: F. W. Hinrichsen u. M. Frank (*Mitt. Materialpr.-Amt* **25**, 293; *St. u. Eisen* **28**, 295; *C.-B.* **1908** I, 1327).

Zu S. 152, Z. 21 v. o. — Löslichkeit von $CaSO_4$ in Lsgg. von H_3PO_4: W. C. Taber (*J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 626; *C.-B.* **1907** I, 324). — Einw. auf verschiedene Silikate: K. Hüttner (*Z. anorg. Chem.* **59**, 216; *C.-B.* **1908** II, 927).

g) *Komplexe Verbindungen.* — Mit Wolframsäure. — Zu S. 153, Z. 12 v. o. — A. Miolati u. R. Pizzighelli (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 417; *C.-B.* **1908** II, 27); L. C. Daniels (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1846; *C.-B.* **1909** I, 631); B. Rawitz (*Z. wiss. Mikr.* **25**, 385; *C.-B.* **1909** I, 1502); C. Cervello (*Arch. exp. Path.* **61**, 434; *C.-B.* **1909** II, 2098).

Mit Molybdänsäure — Zu S. 153, Z. 23 v. u. — Fr. Ephraim u. M. Brand (*Z. anorg. Chem.* **65**, 233; *C.-B.* **1910** I, 1492); Fr. Ephraim u. H. Herschfinkel (*Z. anorg. Chem.* **65**, 237; *C.-B.* **1910** I, 1493).

Mit Vanadinsäure. — Zu S. 153, Z. 18 v. u. — G. Gain (*Compt. rend.* **144**, 1271; *C.-B.* **1907** II, 580).

Auf S. 153 ist hinter Z. 15 v. u. einzufügen:
Mit Molybdänsäure und Vanadinsäure: W. Blum (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1858; *C.-B.* **1909** I, 633).

h) *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 154, Z. 10 v. o. — Esterifizierung durch Glycerin: G. Prunier (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 1046; *C.-B.* **1908** I, 115).

Zu S. 154, Z. 16 v. u. — Einw. auf die Festigkeit des Agars: W. Reidemeister (*Z. wiss. Mikr.* **25**, 42; *C.-B.* **1908** II, 532).

VIII. *Konstitution.* — Zu S. 155, Z. 9 v. o. — S. a. G. Oddo (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 500; *C.-B.* **1907** I, 623).

IX. *Physiologisches Verhalten.* — Zu S. 155, Z. 12 v. o. — Nach Poggiale einfügen: S. a. E. B. Hart, E. V. Mc Collum u. J. G. Fuller (*Am. J. Physiol.* **23**, 246; *C.-B.* **1909** I, 668); M. Kochmann (*Biochem. Z.* **27**, 85; *C.-B.* **1910** II, 753).

Zu S. 155, Z. 24 v. o. — Paralysierender Einfluß auf die alkoh. Gärung: M. Rosenblatt u. M. Rozenband (*Compt. rend.* **149**, 309; *C.-B.* **1909** II, 1363). — Konservierende Wrkg. auf Hefe: E. Moufang (*Wchschr. Brau.* **26**, (1909) 642; **27**, (1910) 157; *C.-B.* **1910** I, 292 u. 1561).

X. *Verwendung.* — Zu S. 155, Z. 20 v. u. — P. de Sornay (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **27**, 1190; *C.-B.* **1910** II, 694).

XI. *Phosphate.* A. *Salze der Orthophosphorsäure.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 155, Z. 9 v. u. — Basizität: H. Basset jr. (*Z. anorg. Chem.* **59**, 1; *C.-B.* **1908** II, 758); A. Thiel u. H. Roemer (*Z. physik. Chem.* **63**, 728; *C.-B.* **1908** II, 1404); M. R. Schmidt (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 305; *C.-B.* **1909** I, 56).

b) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 156, Z. 4 v. o. — Nach Graham-Otto-Michaelis einfügen: S. a. A. Benrath (*J. prakt. Chem.* [2] **73**, 390; *C.-B.* **1906** II, 229).

Zu S. 156, Z. 22 v. o. — Vorkommen von Helium in Phosphaten: R. J. Strutt (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 272; *C.-B.* **1909** I, 211).

c) *Technische Darstellung.* — Zu S. 157, Z. 6 v. o. — 4. Das von Si befreite Roheisen wird in einer basisch oder neutral ausgefütterten Birne mit Alkalitriphosphat behandelt, und aus der gewonnenen an P reicheren Schlacke das l. Na_3PO_4 ausgezogen. Zur Gewinnung des Na_3PO_4 bläst man die alkal. Schlacke aus dem basischen Bessemer- oder Siemens-Ofen in eine basisch oder neutral ausgefütterte Gießpfanne ab, in welche man aus dem Kupolofen geschm. Alkalikarbonat zufließen läßt. Th. Twynam (*Dingl.* **263**, 584; *J. B.* **1887**, 2554). — Vgl. a. noch C. Raspe (*D. R.-P.* 78324 (1893); *C.-B.* **1895** I, 367).

Phosphatgewinnung in Mikronesien: Badermann (*Z. angew. Chem.* **23**, 642; *C.-B.* **1910** I, 1743).

e) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 157, Z. 29 v. u. — Durch Pressung oder mechanische Deformation hervorgerufene Veränderungen einiger Phosphate: W. Spring (*Bull. soc. chim. Belg.* **21**, 91; *Arch. phys. nat.* [4] **23**, 229; *C.-B.* **1907** I, 1383; *Bull. Acad. Belg.* **1907**, 193; *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **26**, 188; *C.-B.* **1907** II, 513).

f) *Reaktion.* — Zu S. 157, Z. 27 v. u. — Die sekundären Phosphate sind nur schwach, J. Shields (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 182), A. Thiel u. H. Roemer (*Z. physik. Chem.* **63**, (1908) 730), die tertiären äußerst stark hydrolytisch gespalten. A. Thiel u. H. Roemer.

g) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 157, Z. 21 v. u. — Aussendung positiver Strahlen von erhitzten Phosphaten: J. J. Thomson (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 105; *C.-B.* **1907** II, 1045); Fr. Horton (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **15**, 329; *C.-B.* **1910** I, 1415).

h) *Chemisches Verhalten.* α) *Der festen Salze.* — Zu S. 157, Z. 8 v. u. — Einw. von CO_2 auf die dreibasischen Phosphate von NH_4, K, Na, Ba, Ca und Mg bei Ggw. von W. unter Druck: A. BARILLÉ (*Compt. rend.* **137**, 566; *C.-B.* **1903** II, 1105). Näheres s. S. 666.

Zu S. 158, Z. 8 v. o. — Einw. von SO_2 s. Darst. von Pyrophosphaten, S. 852.

Zu S. 158, Z. 11 v. o. — Katalytische Dehydratation von Alkoholen: J. B. SENDERENS (*Compt. rend.* **144**, 1109; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, 687; *C.-B.* **1907** II, 289 u. 1154).

β) *Verhalten der Lösungen.* — Zu S. 158, Z. 33 v. o. — W. J. YOUNG (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 65; *C.-B.* **1907** I, 1682); A. HARDEN u. W. J. YOUNG (*Proc. Roy. Soc.* [B] **80**, 299; *C.-B.* **1908** II, 1279). — Einfluß auf die in Gärung befindliche Bierwürze: A. GORDON SALAMON u. W. DE VERE MATHEW (*J. Soc. Chem. Ind.* **4**, 376; *Monit. scient.* [3] **15**, 954; *J. B.* **1885**, 2155). — Wrkg. der Alkaliphosphate auf Zellen und Fermente: TH. BORKORNY (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 1249; *C.-B.* **1907** I, 355). — Einfluß auf die Atmung der Pflanzen: N. IWANOFF (*Bull. Acad. Pétersb.* **1910**, 303; *Biochem. Z.* **25**, 171; *C.-B.* **1910** I, 1436 u. 2121). — Wirkung der sekundären Alkaliphosphate auf die Tyrosinase: J. WOLFF (*Compt. rend.* **150**, 477; *C.-B.* **1910** I, 1440).

i) *Verwendung.* 1. Zu Düngezwecken. — Zu S. 158, Z. 23 v. u. bis S. 160, Z. 12 v. u. alphabetisch einfügen. — K. ASŌ u. S. NISHIMURA (*J. Coll. Agric. Tokyo* **1**, (1909) 145; *C.-B.* **1910** I, 121). K. ASŌ u. T. YOSHIDA (*J. Coll. Agric. Tokyo* **1**, (1909) 153; *C.-B.* **1910** I, 122). W. B. CHISOLM (*D. R.-P.* 183147 (1906); *C.-B.* **1907** II, 656). EBBINGHAUS (*Chem. Ztg.* **34**, 586; *C.-B.* **1910** II, 420). G. FASOLI (*L'industria chimica* **7**, (1907) 327; *C.-B.* **1908** I, 421). H. VON FEILITZEN (*J. Landw.* **58**, 33; *C.-B.* **1910** II, 404). H. FÖRSTER (*D. R.-P.* 224077 (1909); *C.-B.* **1910** II, 520). J. GOLDING u. S. G. PAINE (*Analyst* **35**, 246; *C.-B.* **1910** II, 403). S. DE GRAZIA (*Staz. sperim. agrar. ital.* **40**, (1907) 54; **43**, (1910) 179; *Arch. Farm. sperim.* **8**, (1909) 436; *C.-B.* **1907** II, 1011; **1910** I, 294 u. 1940). S. DE GRAZIA u. U. CERZA (*Arch. Farm. sperim.* **6**, 6; *Staz. sperim. agrar. ital.* **39**, 817; *C.-B.* **1907** I, 1214 u. 1451). J. E. GREAVES (*J. Biol. Chem.* **7**, 287; *C.-B.* **1910** I, 1631). J. K. GREISENEGGER (*Z. landw. Vers.-Wesen Österr.* **13**, 1; *C.-B.* **1910** I, 1168). K. HERBST (*Österr.-ung. Z. Zuckerind.* **36**, (1907) 645; *C.-B.* **1908** I, 285). E. KRÖBER (*J. Landw.* **57**, 5; *C.-B.* **1909** II, 144). FR. KRUPP, A.-G.-GRUSONWERK (*D. R.-P.* 191915 (1907); *C.-B.* **1908** I, 500). Z. LITTMANN (*D. R.-P.* 215376 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1711). V. LOMMEL (*Der Pflanzer* **6**, 33; *C.-B.* **1910** II, 106). E. A. MITSCHERLICH u. K. CELICHOWSKI (*Landw. Jahrbb.* **39**, 133; *C.-B.* **1910** I, 678). R. MITSUTA (*J. Coll. Agric. Tokyo* **1**, (1909) 163; *C.-B.* **1910** I, 122). W. MÖLLER (*Chem. Ztg.* **33**, 538, 546, 554, 562 u. 571; *C.-B.* **1909** II, 315). NORSK HYDRO-ELEKTRISK KVAELSTOFAKTIESELSKAB (*D. R.-P.* 217309 (1908); *C.-B.* **1910** I, 394). A. PARROZZANI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **41**, 729; *C.-B.* **1909** I, 1036). R. PEROTTI (*Atti dei Linc.* [5] **17** I, 448; *C.-B.* **1908** I, 1945; *C.-B. Bakter.* **25**, (1909) II, 409; *C.-B.* **1910** I, 560). J. POUGET u. D. CHOUCHAK (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **13**, 157 u. 219; *C.-B.* **1910** II, 491). PRIANISCHNIKOW (*Ber. d. Bot. Ges.* **26**, (1908) a, 716; *C.-B.* **1909** I, 682). A. QUARTAROLI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **42**, 121; *C.-B.* **1909** I, 1306). C. RAVENNA u. M. ZAMORANI (*Staz. sperim. agrar. ital.* **42**, 389; *C.-B.* **1909** II, 1274). CL. N. RIIBER (*D. R.-P.* 221029 (1908); 224620 (1908); *C.-B.* **1910** I, 1566; II, 703). W. SCHNEIDEWIND u. D. MEYER (*Landw. Jahrbb.* **39**, *Erg.-Bd.* **3**, 236; *C.-B.* **1910** II, 405). W. SCHNEIDEWIND, D. MEYER, F. MÜNTER, J. GRAFF u. W. GRÖBLER (*Landw. Jahrbb.* **39**, *Erg.-Bd.* **3**, 1; *C.-B.* **1910** II, 404). H. SCHRÖDER (*D. R.-P.* 198587 (1906); *C.-B.* **1908** II, 122). L. SCHUCHT (*Chem. Ztg.* **33**, 589; *Z. angew. Chem.* **22**, 1185; *C.-B.* **1909** II, 315). H. G. SÖDERBAUM (*Z. landw. Vers.-Wesen Österr.* **11**, 506; *Landw. Versuchsstat.* **68**, 433; *C.-B.* **1908** II, 92 u. 819). W. STANISZKIS (*Anz. Akad. Krakau* **1909**, 95; *C.-B.* **1909** II, 918). H. SVOBODA (*Z. landw. Vers.-Wesen Österr.* **11**, 733; **13**, 519; *C.-B.* **1908** II, 1893; **1910** II, 404). T. TAKEUCHI (*J. Coll. Agric. Tokyo* **1**, (1909) 203; *C.-B.* **1910** I, 122). S. TSUDA (*J. Coll. Agric. Tokyo* **1**, (1909) 167; *C.-B.* **1910** I, 122). A. R. WHITSON u. C. W. STODDART (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 757; *C.-B.* **1907** II, 726).

2. In der Färberei. — Zu S. 160, Z. 4 v. u. — W. SUIDA (*Z. angew. Chem.* **22**, 2131; *C.-B.* **1909** II, 2212).

Auf S. 161 ist hinter Z. 2 v. o. einzufügen:

6. Schnellformationsverfahren für Pb-Akkumulatorenplatten mittels H_3PO_4 und Phosphaten. FR. FISCHER (*Z. Elektrochem.* **16**, 355; *C.-B.* **1910** II, 58).

B. *Salze von kondensierten Phosphorsäuren.* a) *Geschichte.* — Zu S. 161, Z. 9 v. o. — Nach N. Parravano u. G. Calcagni (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) I, 731; *Gazz. chim. ital.* **38**, (1908) II, 525; *Z. anorg. Chem.* **65**, (1910) 1; *C.-B.* **1908** II, 668; **1909** I, 725; **1910** I, 326) ist die Existenz der freien Säuren $H_5P_3O_{10}$ und $H_6P_4O_{13}$ nicht bewiesen.

b) *Triphosphorsäure und Triphosphate.* — Zu S. 161, Z. 13 v. u. — Die chemische Analyse zeigt auch beim größtmöglichen Variieren der Versuchsbedingungen nie Anzeichen von der B. einer Verb. N. Parravano u. G. Calcagni.

XII. *Nachweis, Bestimmung und Trennung der H_3PO_4 und der Orthophosphate.* a) *Nachweis.* ε) *Mit Ammoniummolybdat.* — Zu S. 162, Z. 11 v. u. — A. Konschegg u. H. Malfatti (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 747; *C.-B.* **1907** I, 148).

Auf S. 162 ist hinter der letzten Zeile einzufügen:

ι) *Qualitative Probe auf H_3PO_4 in Gesteinen.* — A. Lidoff (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 817; *Z. anal. Chem.* **48**, (1909) 172; *C.-B.* **1908** II, 1468; **1909** I, 1041).

x) *Qualitative Analyse der Phosphate.* — H. Caron u. D. Raquet (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 622; *C.-B.* **1908** II, 197).

λ) *Nachweis der Verfälschungen bei Knochensuperphosphaten.* — G. Masoni (*Staz. sperim. agrar. ital.* **43**, 297; *C.-B.* **1910** II, 595).

b) *Bestimmung.* α) *Gravimetrisch.* 1. *Durch Ammoniummolybdat.* — Zu S. 164, Z. 5 v. o. — G. Jörgensen (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 370; *Analyst* **34**, (1909) 392; *C.-B.* **1907** II, 559; **1909** II, 1377); G. H. G. Lagers (*Chem. Weekbl.* **4**, 632; *C.-B.* **1907** II, 1549); D. L. Randall (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 313; *C.-B.* **1907** II, 1593); G. Chesneau (*Compt. rend.* **146**, 758; *C.-B.* **1908** I, 1948); Eugen R. E. Müller (*Chem. Ztg.* **32**, 880; *C.-B.* **1908** II, 1206); P. Christensen (*Z. anal. Chem.* **47**, 529; *C.-B.* **1908** II, 1379); E. Raben (*Z. anal. Chem.* **47**, 546; *C.-B.* **1908** II, 1379); H. Pellet (*Ann. chim. anal. appl.* **14**, 7; *C.-B.* **1909** I, 1504); M. Ullmann (*Chem. N.* **100**, 1; *C.-B.* **1909** II, 655); H. Schaumann (*Z. anal. Chem.* 48, 612; *C.-B.* **1909** II, 1079); A. Grete (*Ber.* **42**, 3106; *C.-B.* **1909** II, 1377); W. Heike (*St. u. Eisen* **29**, 1446; *C.-B.* **1909** II, 1943); A. H. Maude (*Chem. N.* **101**, 241; *C.-B.* **1910** II, 335); G. Maderna (*Atti dei Linc.* [5] **19**, I, 827; *C.-B.* **1910** II, 761).

2. *Durch Magnesiamischung.* — Zu S. 164, Z. 5 v. u. — E. Murmann (*Österr. Chem.-Ztg.* [2] **12**, 146; *C.-B.* **1909** II, 474); R. Brandis (*Z. anal. Chem.* **49**, 152; *C.-B.* **1910** I, 1452).

3. *Durch Uranylacetat.* — Zu S. 165, Z. 2 v. o. — P. Dutoit (*Bull. soc. chim.* [4] **7**, 1; *C.-B.* **1910** II, 414).

Auf S. 165 ist hinter Z. 14 v. u. anzufügen:

14. *Durch Verflüchtigung mit CCl_4 allein oder im Gemenge mit Cl.* — P. Jannasch u. W. Jilke (*Ber.* **40**, (1907) 3605; *J. prakt. Chem.* [2] **78**, (1908) 21; **80**, (1909) 113; *C.-B.* **1907** II, 1657; **1908** II, 348; **1909** II, 1375).

15. *Elektrolytische Bestimmung.* — J. H. Hildebrand (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 447; *C.-B.* **1907** II, 8).

16. *Mit dem* Zeiss'*schen Eintauchrefraktometer.* — B. Wagner u. F. Schultze (*Z. anal. Chem.* **46**, 501; *C.-B.* **1907** II, 844).

β) *Titrimetrisch.* — Zu den entsprechenden Abschnitten auf S. 166. — 1. *Durch Uranylsalze.* — F. Repiton (*Monit. scient.* [4] **21**, (1907) II, 753 u. 815; *C.-B.* **1907** II, 2078; **1908** I, 295).

2. *Durch $AgNO_3$.* — P. v. Liebermann (*Biochem. Z.* **18**, **44**; *C.-B.* **1909** II, 474); J. M. Wilkie (*J. Soc. Chem. Ind.* **29**, 794; *C.-B.* **1910** II, 761).

5. *Durch Ammoniummolybdat.* — W. D. Richardson (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1314; *C.-B.* **1907** II, 1811); P. (*Pharm. C.-H.* **49**, (1908) 1035; *C.-B.* **1909** I, 401).

6. *Andere Verfahren.* — Zu S. 167, Z. 2 v. o. — J. P. Gregersen (*Z. physiol. Chem.* **53**, (1907) 453; *C.-B.* **1908** I, 168); A. B. Lyons (*Pharm. Rev.* **26**, 97; *C.-B.* **1908** I, 1991); V. Coblentz u. O. B. May (*Am. J. Pharm.* **80**, 151; *C.-B.* **1908** I, 2204); J. M. Wilkie (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 68 u. 464; *C.-B.* **1909** I, 1114 u. 2016); M. Emm. Pozzi-Escot (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **26**, 1162; **27**, 775; *C.-B.* **1909** II, 1165; **1910** I, 1382); P. Artmann u. R. Brandis (*Z. anal. Chem.* **49**, 1; *C.-B.* **1910** I, 1053); S. P. L. Sörensen (*Biochem. Z.* **25**, 1; *C.-B.* **1910** I, 1994).

c) *Spezielle Bestimmungsmethoden.* α) *In Düngemitteln, Superphosphaten, Knochen usw.* 1. *Allgemeines.* — Zu S. 169, Z. 15 v. o. — E. H. Schultze (*Chem. Ztg.* **31**, 801; *C.-B.* **1907** II, 1026); W. Möller (*Chem. Ztg.* **31**, 879; **32**, 631; *C.-B.* **1907** II, 1657; **1908** II, 444); C. H. Ketner (*Chem. Weekbl.* **4**, (1907) 757; *C.-B.* **1908** I, 168); G. Fingerling u. A. Grombach (*Z. anal. Chem.* **46**, (1907) 756; *C.-B.* **1908** I, 555); S. Kohn (*Chem. Ztg.* **32**, 475 u. 718; *C.-B.* **1908** I, 2205; II, 726); N. von Lorenz (*Chem. Ztg.* **32**, 707; *C.-B.* **1908** II, 636); L. Schucht (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 719 u. 1201; *C.-B.* **1908** II, 726; **1909** I, 216); O. Fallada (*Österr. Z. Zucker-Ind.* **37**, 333; *C.-B.* **1908** II, 827); G. H. G. Lagers (*Z. anal. Chem.* **47**, 561; *C.-B.* **1908** II, 1379); Z. Románski (*Chem. Ztg.* **33**, 46; *C.-B.* **1909** I, 580); J. D. Hissink (*Chem. Weekbl.* **6**, 181; *C.-B.* **1909** I, 1268); O. Foerster (*Chem. Ztg.* **33**, 685; *C.-B.* **1909** II, 475); R. H. Fash (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, 371; *C.-B.* **1909** II, 2197); E. A. Mitscherlich, R. Kunze, K. Celichowski u. E. Merres (*Landw. Jahrbb.* **39**, 299; *C.-B.* **1910** I, 862); v. Soxleth (*Landw. Versuchsstat.* **72**, 355; *C.-B.* **1910** I, 1895); O. Kellner (*Landw. Versuchsstat.* **72**, 357; *C.-B.* **1910** I, 1895). — S. a. M. Ullmann (*Chem. Ztg.* **33**, 445, 454, 462 u. 469; *Z. öffentl. Chem.* **15**, 365 u. 386; *C.-B.* **1909** I, 1832; **1910** I, 124); J. M. Wilkie (*J. Soc. Chem. Ind.* **29**, 796; *C.-B.* **1910** II, 761).

2. *Bei Gegenwart von Ammoniumcitrat.* — Zu S. 169, Z. 12 v. u. — P. Wagner, R. Kunze u. W. Simmermacher (*Landw. Versuchsstat.* **66**, 257; *C.-B.* **1907** II, 739); E. Guerry u. E. Toussaint (*Bull. soc. chim. Belg.* **23**, (1909) 454; *C.-B.* **1910** I, 475); v. Soxleth (*Landw. Versuchsstat.* **71**, 220; *C.-B.* **1910** II, 1378).

γ) *In Nahrungsmitteln.* — Z. S. 170, Z. 13 v. o. — R. Salvadori u. A. Mazzaron (*Gazz. chim. ital.* **38** I, 54; *C.-B.* **1908** I, 974); E. Wörner (*Unters. Nahr.-Genußm.* **15**, 732; *C.-B.* **1908** II, 541).

δ) *Im Harn.* — Zu S. 170, Z. 23 v. o. — A. Ferraro (*Boll. Chim. Farm.* **47**, 399; *C.-B.* **1908** II, 981); P. v. Liebermann (*Biochem. Z.* **18**, 44; *C.-B.* **1909** II, 474).

ε) *In Aschen.* — Zu S. 170, Z. 10 v. u. — Sh. Leavitt u. J. A. Le Clerk (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 391 u. 617; *C.-B.* **1908** I, 1574 u. 1853); P. Carles (*Ann. chim. anal. appl.* **14**, 7; *C.-B.* **1909** I, 1504); W. Plücker (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **17**, 446; *C.-B.* **1909** I, 2016).

ζ) *Im Magensafte.* — Zu S. 170, Z. 9 v. u. — M. Barberio (*Dtsch. med. Wchschr.* **34**, 104; *C.-B.* **1908** I, 986).

η) *Im Boden.* — Zu S. 171, Z. 10 v. o. — E. A. Mitscherlich (*Landw. Jahrbb.* **36**, 309; *C.-B.* **1907** II, 841); A. de'Sigmond (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 929; *C.-B.* **1907** II, 841); H. Rousset (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **10**, 309; *C.-B.* **1907** II, 1871).

Auf S. 171 ist hinter Z. 10 v. o. einzufügen:

η[1]) *In Pflanzen.* — U. Suzuki u. K. Yoshimura (*Bull. College Agric. Tokyo* **7**, 495, *C.-B.* **1907** II, 1636); H. Pellet (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **26**, 1145; *C.-B.* **1909** II, 1163); L. Vuaflart (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **27**, (1909) 454; *C.-B.* **1910** I, 566).

ϑ) *In Mineralien.* — Zu S. 171, Z. 21 v. o. — C. F. Hagedorn, C. H. Dempwolf jr. u. F. B. Carpenter (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, 41; *C.-B.* **1909** I, 686); H. Herzog (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, (1909) 477; *C.-B.* **1910** I, 58).

Auf S. 171 ist hinter Z. 27 v. o. einzufügen:

ι[1]) Neben $H_4P_2O_6$, H_3PO_3 und H_3PO_2. — A. Rosenheim u. J. Pinsker (*Z. anorg. Chem.* **64**, (1909) 327; *C.-B.* **1910** I, 475).

κ) Kolorimetrische Bestimmung. — Zu S. 171, Z. 29 v. o. — Mit Natriummolybdat- und Strychninsulfat-Lsg.: J. Pouget u. D. Chouchak (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 104; *C.-B.* **1909** I, 1040). — Kolorimetrische Bestimmung von Phosphaten in Lsg. mit anderen Salzen: Cl. Estes (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 247; *C.-B.* **1909** I, 1041).

d) *Spezielle Trennungsmethoden.* — 15. *Von Vanadin.* — Zu S. 172, Z. 15 v. u. — P. Jannasch u. H. H. Harwood (*J. prakt. Chem.* [2] **80**, 127; *C.-B.* **1909** II, 1376).

Auf S. 172 ist hinter Z. 15 v. u. anzufügen:

16. *Von Wolfram.* — G. v. Knorre (*Z. anal. Chem.* **47**, 37; *C.-B.* **1908** I, 890).

e) *Kritische Studien über die Bestimmungs- und Trennungsmethoden.* — Zu S. 173, Z. 15 v. o. — S. a. F. B. Carpenter (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, 157; *C.-B.* **1910** II, 1091); C. F. Hagedorn (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, 158; *C.-B.* **1910** II, 1091).

F. Pyrophosphorsäure. $H_4P_2O_7$.

II. *Bildung.* — Zu S. 174, Z. 6 v. o. — Bildet sich nicht beim Auflösen von P_2O_5 im überschüssigen W. bei Zimmertemp. E. B. R. Prideaux (*Chem. N.* **99**, 161; *C.-B.* **1909** II, 104).

IV. *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Des Hydrats.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 174, Z. 11 v. u. — Aus den Erstarrungspunkten der Gemische von W. und $H_4P_2O_7$ und den aus den gewonnenen Resultaten konstruierten Kurven ergeben sich 2 Minima bei + 23° und —75°, die den eutektischen Gemischen $H_4P_2O_7 + 1.25H_2O$ bzw. $H_4P_2O_7 + 6.87H_2O$ entsprechen, und ein Maximum bei + 26°, welches dem Hydrate $H_4P_2O_7,1.5H_2O$ zukommt. Das Hydrat ist weniger beständig als das der H_3PO_4. H. Giran (*Compt. rend.* **146**, 1270; *Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 565; *C.-B.* **1908** II, 285 u. 845).

b) *Thermisches.* — *Bildungswärme.* — Zu S. 175, Z. 9 v. o. — $H_4P_2O_7$ (fest) + $1.5H_2O$(fl.) = $H_4P_2O_7,1.5H_2O$ (fest) . . . + 3.44 Kal.; $H_4P_2O_7$ (fest) + $1.5H_2O$ (fest) = $H_4P_2O_7$ (fest) . . . . + 1.34 Kal. H. Giran.

Lösungswärme. — Zu S. 175, Z. 11 v. o. — $H_4P_2O_7,1.5H_2O$ (fest) + aq. = $H_4P_2O_7$ (gel.) . . . . + 4.49 Kal.; $H_4P_2O_7,1.5H_2O$ (fl.) + aq. = $H_4P_2O_7$ (gel.) . . . . + 7.63 Kal. H. Giran.

Auf S. 175 ist hinter Z. 30 v. o. einzufügen:

Mol.-Gew. — Das Mol.-Gew. nimmt mit der Zeit ab und nähert sich einem Grenzwerte, der um so geringer ist, je verdünnter die Lsg. ist. Gef. a) für eine Lsg. von 13.558 g fl. $H_4P_2O_7$ in 100 g Eisessig in der Zeit T (in Stunden):

T	1	2.5	19	41	67	91	118
Mol.-Gew.	468	448	367	332.5	320.5	313	310

b) für eine Lsg. von 10.386 fl. $H_4P_2O_7$ in 100 g Eisessig:

T	0.5	3	18	42	68	92	116
Mol.-Gew.	475	405	315	285	271	267	264

c) für eine Lsg. von 3.6326 g fl. $H_4P_2O_7$ in 100 g Eisessig:

T	1	6	28	53	78	102
Mol.-Gew.	325	241	197	191	186	184

d) für eine Lsg. von 5.725 g fester $H_4P_2O_7$ in 100 g Eisessig:

T	4	9	26	54	80	105
Mol.-Gew.	336	297.1	257.6	240.6	232.5	228

Verlängert man die Kurve bis zur Zeit T = 0, so gelangt man zu dem Werte 534. Der festen und fl. $H_4P_2O_7$ kommt daher die Molekulargröße $(H_4P_2O_7)_3$ (ber. 534) zu. H. Giran (*Compt. rend.* **146**, 1394; *C.-B.* **1908** II, 485). — Der Methylester ergibt bei Verss. ein dem ber. Mol.-Gew. sehr nahe kommendes: Gef. 239 bzw. 264.5 (ber. 234). A. Rosenheim u. M. Pritze (*Ber.* **41**, 2708; *C.-B.* **1908** II, 1154).

2. *Der wässrigen $H_4P_2O_7$.* *Allgemeines.* — Zu S. 175, Z. 5 v. u. — Grad der Hydratation nach G. A. Abott (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 763; *C.-B.* **1909** II, 895):

Konz.	0.0125 n. 75°			0.05 n. 75°			0.05 n. 100°		
°/₀ hydriert	25	50	75	25	50	75	25	50	75
Minuten	88	220	470	52	135	290	5	12.5	27

Ionisationskonstanten für 18°: $H_3P_2O_7' + H^\cdot = 1.4 \times 10^{-1}$; $H_2P_2O_7'' + H^\cdot = 1.1 \times 10^{-2}$; $HP_2O_7''' + H^\cdot = 2.9 \times 10^{-7}$; $P_2O_7'''' + H^\cdot = 3.6 \times 10^{-9}$. — $H_4P_2O_7$ ist mit dem ersten H-At. eine starke Säure, obwohl nicht so stark wie HCl oder HNO_3. Das $H_3P_2O_7'$ ist eine etwas schwächere Säure und seine Ionisationskonstante beinahe identisch mit der der H_3PO_4 von derselben Ionenkonz. $H_2P_2O_7''$ ist eine schwache Säure von beinahe derselben Stärke wie H_2PO_4', während HP_2O_7''' noch schwächer, aber keineswegs so schwach wie HPO_4'' ist. G. A. Abott u. W. C. Bray (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 729; *C.-B.* **1909** II, 894). — Leitfähigkeit: G. A. Abott u. W. C. Bray.

VII. *Konstitution.* — Zu S. 176, Z. 18 v. o. — Ist als $\begin{matrix}(1)HO \\ (4)HO\end{matrix}\!\!>PO—O—PO<\!\!\begin{matrix}OH(2) \\ OH(3)\end{matrix}$ zu formulieren. G. A. Abott u. W. C. Bray.

VIII. *Pyrophosphate.* 1. *Bildung.* — Zu S. 176, letzte Zeile. — Man läßt bei mindestens 800° und in Ggw. von O der Luft SO_2 auf Phosphate einwirken nach: $Ca_3(PO_4)_2 + SO_2 + O = CaSO_4 + Ca_2P_2O_7$. E. GIANA (*D. R.-P.* 219680 (1909); *C.-B.* **1910** I, 1076).

G. Metaphosphorsäuren.

b) Monometaphosphorsäure. HPO_3.

I. *Bildung.* — Zu S. 190, Z. 20 v. o. — Beim Auflösen von P_2O_5 in einem Überschusse von W. bei Zimmertemp. ist ungefähr 75% der gesamten gel. Säure HPO_3, der Rest H_3PO_4. E. B. R. PRIDEAUX (*Chem. N.* **99**, 161; *C.-B.* **1909** II, 104).

II. *Darstellung.* — Zu S. 191, Z. 7 v. o. — Darst. und Eigenschaften von kolloider HPO_3: E. STIASNY (*Der Gerber* **1907**, Juli; *C.-B.* **1907** II, 489).

III. *Physikalische Eigenschaften.* 4. *Elektrisches Verhalten.* — Zu S. 191, 10 v. u. — Die Leitfähigkeit ist beträchtlich größer als die der H_3PO_4. E. B. R. PRIDEAUX.

Auf S. 191 ist hinter Z. 10 v. u. anzufügen:

5. *Mol.-Gew.* — Gef. 83 bzw. 72. A. HANTZSCH (*Z. physik. Chem.* **65**, 58; *C.-B.* **1909** I, 420). — Das Mol.-Gew. nimmt mit der Zeit ab und nähert sich einem Grenzwerte, der um so geringer ist, je verdünnter die Lsg. ist. Gef. a) für eine Lsg. von 1.022 g HPO_3 in 100 g Eisessig in der Zeit T (in Stunden):

T	1	5	29	55	79
Mol.-Gew.	343.5	275	185	170	166

b) für eine Lsg. von 0.804 g HPO_3 in 100 g Eisessig:

T	1	5.5	32	57	82
Mol.-Gew.	330	241	156.5	142.5	139

Verlängert man die Kurve bis zur Zeit T = 0, so gelangt man zum Werte 400. D. h. der HPO_3 kommt die fünffache Molekulargröße $(HPO_3)_5$ (ber. 400) zu. H. GIRAN (*Compt. rend.* **146**, 1393; *Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 565; *C.-B.* **1908** II, 485). — HPO_3 existiert in komplexen und einfachen Mol., und die Proportionen der zwei Arten schwanken in weiten Grenzen von einer Lsg. zur anderen von derselben Konz. E. B. R. PRIDEAUX.

IV. *Chemisches Verhalten.* b) *Löslichkeit.* — Zu S. 191, Z. 3 v. u. — Verss. zur Best. von Hydraten: H. GIRAN (*Compt. rend.* **146**, 1272; *Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, 565; *C.-B.* **1908** II, 285 u. 845).

f) *Gegen Oxyde.* — Zu S. 192, letzte Zeile. — Beim Erhitzen mit fein gepulvertem SiO_2 bildet sich SiO_2,P_2O_5. K. HÜTTNER (*Z. anorg. Chem.* **59**, 216; *C.-B.* **1908** II, 927).

Auf S. 194 ist hinter Z. 2 v. o. einzufügen:

VII[1]. *Verwendung.* — In der Färberei. W. SUIDA (*Z. angew. Chem.* **22**, 2131; *C.-B.* **1909** II, 2212).

Auf S. 204 ist hinter VII. einzufügen:

J. Überphosphorsäuren.

I. $H_4P_2O_8$. — In die sirupdicke und käufl. $H_4P_2O_7$ wird 30%ig. H_2O_2 eingerührt. — Die Menge der $H_4P_2O_8$ wächst stark mit dem Überschusse an $H_4P_2O_7$.

ccm H_2O_2	3	4.5	1
ccm $H_4P_2O_7$	25	23	42
Gef. % akt. O als $H_4P_2O_8$	20	3	40

— Beim Versetzen mit wss. $C_6H_5.NH_2$ tritt zuerst B. von $C_6H_5.NO_2$ unter Gelbfärbung ein, und nach etwa einer Stunde erfolgt die B. eines Nd. von

Anilinschwarz, welcher der vorhandenen Menge $H_4P_2O_8$ proportional ist. J. SCHMIDLIN u. P. MASSINI (*Ber.* **43**, 1169; *C.-B.* **1910** I, 1919).

II. H_3PO_5. *Phosphormonopersäure.* — Durch vorsichtige Behandlung von 53 g P_2O_5 mit 12 ccm 30%ig H_2O_2 nach: $P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5$. Man betupft immer wenige mg P_2O_5 mit Tropfen von H_2O_2 und achtet darauf, daß das Reaktionsgemisch, das man mit dem Glasstabe fortwährend durcharbeitet, immer die Konsistenz einer ziemlich dicken homogenen Paste besitzt. Nach beendigtem Eintragen läßt man das Gemisch einige Stunden im Exsikkator stehen und verdünnt dann vorsichtig mit Eis und W. auf 100 ccm. — Nur in starker Verd. recht haltbar. In alkal. oder neutraler Lsg. ist die Stabilität geringer. Die hochkonz. Lsgg. zeigen Chlorkalkgeruch. — In sauren Lsgg. erzeugen die Salze von Ag, Fe, Ni, Mn und anderen Schwermetallen keine Fällungen; in neutralen Lsgg. erfolgt dagegen die Ausfällung von Salzen, die sich schnell unter Entw. von O in Phosphate verwandeln. — Scheidet J aus HJ ab, oxydiert $C_6H_5.NH_2$ zu Nitroso- und Nitrobenzol. Verwandelt Mangansalze schon in der Kälte in Permanganat und ist als Reagens auf Mn äußerst empfindlich. — Ist als

$$\begin{matrix} HO- \\ HO- \\ H-O-O- \end{matrix}\Big] P = O$$

zu formulieren. — Gef. $H_3PO_4 : O$ mit 81.2%ig. $H_2O_2 = 1 : 0.15$ bis $1 : 0.61$; mit 88.4%ig. $H_2O_2 = 1 : 0.80$ bis $1 : 0.86$; mit 96.3%ig. $H_2O_2 = 1 : 0.90$ bis $1 : 0.92$. J. SCHMIDLIN u. P. MASSINI.

PHOSPHOR UND STICKSTOFF.

A. *Allgemeines.* — Zu S. 204, Z. 26 v. u. — Ein Anhalt für die Existenz eines zweiten Phosphornitrids neben P_3N_5 war nicht zu finden. A. STOCK u. H. GRÜNEBERG (*Ber.* **40**, 2573; *C.-B.* **1907** II, 282).

B. P_3N_5. *Phosphornitrid. Phosphorstickstoff.* a) *Ältere, bzw. unbestimmte Angaben.* — Zu S. 204, letzte Zeile. — Läßt man Mg_3N_2 und PCl_5 unter den mannigfaltigsten Bedingungen auf einander wirken, bei wechselnden Tempp., in veränderten Mengenverhältnissen, in verschiedenen Medien, setzt man den Einfluß der großen Rk.-Wärme durch Beimengung indifferenter, später leicht zu entfernender Stoffe, wie NaCl, herab, und behandelt man schließlich die Rk.-M. mit allen möglichen wss., sauren, alkal. und wasserfreien Lösungsmitteln: so gelingt es nicht, auch nur annähernd von Mg und Cl freie Stoffe zu bekommen. Offenbar ist die Rk. viel komplizierter, als die Gleichung: $6PCl_5 + 5Mg_3N_2 = 15MgCl_2 + 2P_3N_5$ erkennen läßt. Wahrscheinlich übt die Dissociation des PCl_5 eine verderbliche Wrkg. aus. Lithiumnitrid liefert ein ebenso schlechtes Ergebnis; es bildet bei der Rk. mit PCl_5 erhebliche Mengen von Phosphid. A. STOCK u. H. GRÜNEBERG.

b) *Bildung.* — Zu S. 205, Z. 6 v. o. — 7. Hinterbleibt offenbar beim Erhitzen der schwarzen bei der Einw. von fl. NH_3 auf gewöhnlichen P entstehenden Substanz [s. S. 825]. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1601; *C.-B.* **1908** II, 12). — 8. Entsteht in ziemlich unreinem Zustande beim Erhitzen eines Gemenges von P_2S_5 und NH_4Cl. — 9. Hinterbleibt in sehr kleinen Mengen, wenn man die Rk.-Prodd. von gewöhnlichem P oder P_4H_2 mit fl. NH_3 genügend hoch erhitzt. — 10. P_4S_7 gibt in schlechter Ausbeute (1.6 g aus 7.8 g P_4S_7), P_4S_3 gar kein P_3N_5. A. STOCK u. H. GRÜNEBERG. — 11. Bleibt neben den Verunreinigungen des festen Phosphorwasserstoffs beim Erhitzen der NH_3-Salze von P_9H_2 [s. S. 855] zurück. Seine B. scheint auf sekundäre Rkk. zurückzuführen zu sein. A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2857; *C.-B.* **1909** II, 897). — Läßt sich aus P mit N oder NH_3-Gas nicht gewinnen. Bei mäßigen Tempp. findet keine Rk. statt; die Anwendung großer Hitze verbietet sich wegen experimenteller Schwierigkeiten. A. STOCK u. H. GRÜNEBERG.

c) *Darstellung.* — Zu S. 205, Z. 15 v. o. — Es sind ganz reines P_2S_5 und NH_3 anzuwenden. Man braucht das NH_3 nicht erst in der Kälte auf P_2S_5 einwirken zu lassen, sondern es genügt, wenn sich letzteres bei gewöhnlicher Temp. mit NH_3 sättigt.

Es empfiehlt sich nicht, das Erwärmen der S enthaltenden Zwischenprodd. in N oder H vorzunehmen. H erleichtert zwar die Entfernung des S, reduziert aber auch den P_3N_5 bereits bei seiner Entstehungs-Temp. und verschlechtert dadurch die Ausbeuten sehr. In N erfolgt die Zers. des P_3N_5, übrigens auch seine B., erst bei viel höherer Temp.; weil es unmöglich ist, die großen erforderlichen N-Mengen hinreichend vollständig von O, bzw. NO zu befreien, erhält man immer O enthaltende Prodd. Die Überführung der N enthaltenden Sulfophosphate in reinen P_3N_5 gelingt dagegen sehr leicht durch Erhitzen im NH_3-Strome bzw. seinem in der Wärme entstehenden Gemische mit N und H. Durch NH_3 wird bei etwa 850° der S entfernt, ohne daß das gebildete P_3N_5 wieder zerfällt. Es gestattet zudem, sämtlichen P des P_2S_5 in P_3N_5 überzuführen. Die Ausbeute wird theoretisch. Man verfährt folgendermaßen: 6 g P_2S_5 werden in einem 20 cm langen Rohre aus Jenaer Glas, das auf einer Seite mit einem Haken versehen ist, in ein 2 cm weites Porzellanrohr gebracht. Das Glasrohr soll sich in letzterem leicht verschieben lassen. Das Porzellanrohr steht auf einer Seite mit einer Glycerin enthaltenden, als Blasenzähler dienenden Sicherheitswaschflasche, auf der anderen mit einem NH_3-Entwickler in Verb. Der NH_3-Strom wird so reguliert, daß etwa 2 Blasen in der Sekunde die Waschflasche durchstreichen. Nachdem das NH_3 erst 4 Stunden bei gewöhnlicher Temp. auf P_2S_5 eingewirkt hat, erhöht man die Temp. des Porzellanrohres langsam, im Laufe einiger Stunden, hält sie endlich 8 Stunden lang auf etwa 850° und läßt das Rohr dann ohne Unterbrechung des NH_3-Stromes erkalten. Man bekommt so die ber. Ausbeute (2.9 g) an reinem P_3N_5. — Zur Darst. größerer Mengen teilt man die Operation am besten in zwei Teile. Man breitet 40 g P_2S_5 in einem Jenaer Rohr von 27 mm lichter Weite und 150 cm Länge auf eine Strecke von etwa 80 cm recht gleichmäßig aus (der frei bleibende Teil des Rohres dient zur Aufnahme des beim Erhitzen massenhaft fortsublimierenden $(NH_4)_2S$), sättigt es über Nacht mit NH_3 (es sind im ganzen etwa 100 ccm fl. NH_3 erforderlich), erwärmt dann im Gasverbrennungsofen 4 Stunden mit ganz kleinen leuchtenden Flammen, steigert die Temp. allmählich in einigen Stunden und hält sie schließlich 4 Stunden lang so hoch, wie es das Glasrohr verträgt. Nach dem Abkühlen im NH_3-Strome hinterbleiben etwa 20 g einer noch 1.5% S enthaltenden M., die fein gepulvert und in zwei Portionen 12 Stunden lang im NH_3-Strome auf 850° erhitzt wird. Das so dargestellte P_3N_5 ist absol. rein. Kein anderes Nitrid läßt sich so rein und doch verhältnismäßig bequem darstellen. A. STOCK u. H. GRÜNEBERG.

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 205, Z. 22 v. o. — $D.^{18}$: 2.51. — Die Farbe wechselt von reinem Weiß bis zu ziemlich dunklem Braunrot, das P_3N_5 annimmt, wenn es längere Zeit über 850° erhitzt wird. Die Dunkelfärbung, die übrigens die Zus. nicht beeinflußt, ist wahrscheinlich auf Ggw. von etwas freiem, roten P zurückzuführen. Dagegen spricht aber, daß sie nicht verschwindet, wenn man ein dunkles Präparat ganz langsam von 900° bis auf Zimmertemp. in absol. Luftleere abkühlen läßt, wobei freier P sicher verdunsten würde. In gewöhnlicher Temp. sehr indifferent. Eine über P_2O_5 im luftleeren Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe von 0.5550 g wog, nachdem sie 2 Monate lang an der freien Luft gelegen hatte, 0.5560 g, und verlor das aufgenommene mg H_2O wieder beim Trocknen. A. STOCK u. H. GRÜNEBERG. — Nach (7) äußerst lockere, grauweiße, glühbeständige Masse. A. STOCK.

Bildungswärme für 1 Mol. P_3N_5: für gewöhnlichen P + 81.5 Kal., für roten P + 70.4 Kal. — Mol.-Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 1980.1 Wattsek. oder 473.2 Kal.; bei konst. Druck: 1986.1 Wattsek. oder 474.7 Kal. A. STOCK u. Fr. WREDE (*Ber.* **40**, 2925; *C.-B.* **1907** II, 575).

e) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 205, Z. 15 v. u. — Rötet Lakmuspapier nur, wenn es längere Zeit mit W. auf 100° erhitzt wurde. — Beginnt beim Erwärmen in der Luftleere bei 760° in P und N. zu zerfallen. — Chemisch

wirksam, zu einem starken Reduktionsmittel, wird P_3N_5 offenbar erst in der Hitze infolge des eintretenden Zerfalles. A. STOCK u. H. GRÜNEBERG. — Wird durch W. bei 100° außerordentlich wenig angegriffen. 0.1824 g P_3N_5 wogen, nachdem sie 200 Stunden lang mit sd. W. behandelt worden waren, noch 0.1802 g und enthielten noch 42.4 % N (ber. für P_3N_5 42.9 %). Wird es mit W. im Einschlußrohre auf 180° erhitzt, so geht es in wenigen Stunden in Lsg. Vielleicht wirkt hier das Alkali des Glases mit. A. STOCK u. W. HOLLE (*Ber.* **41**, 2098; *C.-B.* **1908** II, 286).

Zu S. 205, Z. 8 v. u.:

	Ber. von A. STOCK u. H. GRÜNEBERG	A. STOCK u. H. GRÜNEBERG		A. STOCK Nach (7)
P	57.05	56.97	57.02	
N	42.95	42.90	42.87	39.5
P_3N_5	100.00	99.87	99.89	

S war nicht nachzuweisen, H (0.06 %) wurde nur innerhalb der Fehler der Analysenmethode gefunden. A. STOCK u. H. GRÜNEBERG.

PHOSPHOR, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

A. PN_2H *bzw.* N⋮P:NH. *Phospham.* I. *Bildung.* — Zu S. 206, Z. 23 v. o. — 5. $PN(NH_2)_2$ [s. unten bei D[1].] verliert bei tagelangem Erhitzen in der Luftleere auf 220° etwas NH_3 und kommt dann in seiner Zus. PN_2H sehr nahe. BESSON u. ROSSET (*Compt. rend.* **146**, 1149; *C.-B.* **1908** II, 222). [Keine Analyse].

IV. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 207, Z. 16 v. u. — Zers. sich beim Glühen mit getrocknetem $K_2C_2O_4$ bei dunkler Rotglut in K_2HPO_4 und Cyan. H. R. VIDAL (*D. R.-P.* 95340 (1897); *C.-B.* **1898** I, 542).

Auf S. 208 ist hinter Z. 7 v. o. einzufügen:

V. *Verwendung.* — Zur Herstellung von Glühlampenfäden: ZIRKON GLÜHLAMPENWERK DR. HOLLERFREUND u. Co. (*D. R.-P.* 210326 (1906); *C.-B.* **1909** II, 82).

D. PN_3H_6 *bzw.* $P(NH_2)_3$. *Phosphoramid.* — Zu S. 208, Z. 7 v. u. — Ein Phosphoramid oder -imid, das sich wahrscheinlich von fünfwertigem P ableitet, bildet sich als Nebenprod. bei der Einw. von NH_3 auf gewöhnlichen P. [s. S. 826]. A. STOCK (*Ber.* **41**, 1603; *C.-B.* **1908** II, 12).

Zu S. 209, Z. 3 v. o. — *Verwendung.* Zur Herstellung von Glühlampenfäden. ZIRKON GLÜHLAMPENWERK DR. HOLLERFREUND u. Co.

Auf S. 209 ist hinter Z. 3 v. o. einzufügen:

D[1]. PN_3H_4 *bzw.* $PN(NH_2)_2$. — Bildet sich, wahrscheinlich nach: $PNCl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + PN(NH_2)_2$, wenn man fl. NH_3 unter Kühlung mit festem CO_2 wochenlang auf pulverisiertes $PNCl_2$ einwirken läßt. — Weiß; in W. sll. Verliert bei tagelangem Erhitzen in der Luftleere auf 220° etwas NH_3 und kommt dann in seiner Zus. dem PN_2H sehr nahe. BESSON u. ROSSET [Keine Analysen]. S. a. $P_2N_2Cl_3(NH_2)$ (S. 867).

Auf S. 209 ist hinter Z. 9 v. o. einzufügen:

F. *Ammoniumsalze des festen Phosphorwasserstoffs* P_9H_2. — P_9H_2,NH_3 *und* $2P_9H_2,NH_3$. — P_9H_2 ist eine schwache Säure, die mit NH_3 schwarze Salze liefert. — P_9H_2 und $P_{12}H_6$ (dieser unter Entw. von PH_3 und Übergang in P_9H_2) lösen sich in fl. NH_3 zu roten, wahrscheinlich kolloiden Lsgg., welche beim Eindampfen eine schwarze Substanz hinterlassen.

Amorphe, glänzende, schwarze Krusten, die u. Mk. an dünnen Stellen je nach ihrer Dicke braunes, rotes oder gelbes Licht hindurchlassen, und sich zu einem sammetschwarzen Pulver verreiben lassen. — Reagiert schwach

alkal. — Löst sich in fl. NH_3 sofort wieder zu einer roten Fl. auf. — Beim Erhitzen in der Luftleere beginnen die schwarzen Salze bei ungefähr 90° Gas zu entwickeln. Bis 200° entweicht fast ausschließlich NH_3, und zwar geht die Hauptmenge des N als NH_3 fort. Der Rückstand ist nach dem Abkühlen orangerot und besteht im wesentlichen wieder aus P_9H_2. Bei höherer Temp. zerfällt er dann weiter in PH_3, H, noch etwas NH_3 und roten P, der sich schließlich ebenfalls verflüchtigt. Es hinterbleiben wechselnde Mengen (im Mittel ungefähr 2%) eines festen Rückstandes, welcher außer den Verunreinigungen des festen Phosphorwasserstoffs P_3N_5 enthält. Von dem Rückstande entsteht um so mehr, je höher der Gesamtgehalt des schwarzen Salzes an N ist. Die B. des P_3N_5 scheint auf sekundäre Rkk. zurückzuführen zu sein. — Beim Erwärmen mit verd. HCl bleibt P_9H_2 zurück, und NH_4Cl geht in Lsg.; bei längerem Erhitzen zers. sich mehrere % P_9H_2 unter B. von PH_3 und Phosphorsäuren.

Hält hartnäckig NH_3 zurück. Gleich nach der Darst. beträgt der Gehalt an N bis gegen 8%, wird aber beim Aufbewahren bald kleiner. Ist nach 24 stündigem Verweilen im Exsikkator über H_2SO_4, wobei außer NH_3 noch Spuren von PH_3 entweichen, annähernd gewichtskonstant. Die Höhe des bleibenden N-Gehaltes gleich behandelter Präparate hängt augenscheinlich von der Verteilung der letzteren ab und schwankt von etwa 2% bis 5.5%. — Ber. für P_9H_2,NH_3: 4.70% N, für $2P_9H_2,NH_3$: 2.42% N. — Gef. I. 94.6% P, 2.05 N, 1.12 H; 2.48 Rückstand; II. 94.6 P, 2.16 N, 1.13 H. III. bis X. 1.50 bis 2.56 N (als NH_3 fortgegangen), 1.03 bis 1.30 H, 0.81 bis 2.32 Rückstand. (I und II durch Zers. mit HCl; III bis X durch Glühen in der Luftleere). A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LENGER (*Ber.* **42**, 2853; *C.-B.* **1909** II, 897).

PHOSPHOR, STICKSTOFF UND SAUERSTOFF; PHOSPHOR, STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

II. Derivate der phosphorigen Säure.

D. *Hydroxylaminphosphite.* — Auf S. 212, Z. 11 v. o. ist einzufügen [die dort stehende Verb. wird b)]:

a) NH_3O,H_3PO_3. (*Primäres.*) — Syrup. — Absol. A. gibt $2NH_3O,H_3PO_4$. — Strukturisomer mit primärem Ammoniumphosphat. A. SABANEJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **31**, 375; *C.-B.* **1899** II, 32).

E. *Ammoniumhydroxylaminphosphit.* $(NH_4)(NH_3.OH)HPO_3$. — Zu S. 212, Z. 10 v. u. — Strukturisomer mit dem sekundären Ammoniumphosphat. A. SABANEJEFF.

IV. Derivate der Orthophosphorsäure.

D. Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Orthophosphorsäure.

II. *Ammoniumorthophosphate.* — Auf S. 220, Z. 16 v. u. ist einzufügen:

Darst. haltbarer und trockener NH_4-Phosphate: N. CARO u. T. E. SCHEELE (*D. R.-P.* 220020 (1908); *C.-B.* **1910** I, 1200).

a⁰) $(NH_4)H_2PO_4,H_3PO_4$. — Aus einer Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)H_2PO_4$ in w. H_3PO_4. — Kleine glänzende Nädelchen, die sich nur schwach und bei längerem Aufbewahren über P_2O_5 wasserfrei erhalten lassen. — Schm. bei 77° bis 78°, z. T. nach: $x[(NH_4)H_2PO_4,H_3PO_4] \rightleftarrows [xH_3PO_4 + y(NH_4)H_2PO_4] + [x-y](NH_4)H_2PO_4$ und ist bei 118° vollständig gel. — Zers. sich in Berührung mit W. schnell. — Gef. 12.15% $(NH_4)_2O$, 66.27 P_2O_5 (ber. 12.25, 66.65). N. PARRAVANO u. A. MIELI (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 33; *Gazz. chim. ital.* **38**, (1908) II 535; *C.-B.* **1908** II, 926; **1909** I, 343).

a) $(NH_4)H_2PO_4$ (*Primäres*). — Zu S. 220, Z. 3 v. u. — Strukturisomer mit primärem Hydroxylaminphosphit. A. SABANEJEFF.

Auf S. 221, Z. 24 v. u. ist einzufügen:

Titrimetrische Bestimmung: P. B. DALLIMORE (*Pharm. J.* [4] **29**, 69; *C.-B.* **1909** II, 1275).

b) $(NH_4)_2HPO_4$ (*Sekundäres*). — Zu S. 222, Z. 6 v. o. — Strukturisomer mit Ammoniumhydroxylaminphosphit. A. SABANEJEFF.

c) $(NH_4)_3PO_4$ (*Tertiäres, normales*). α) *Mit 3 Mol.* H_2O. — Zu S. 225, Z. 14 v. o. — Verhalten gegen H_2O_2 s. unten bei d).

Auf S. 225 ist hinter Z. 18 v. u. einzufügen:

d) $3(NH_4O_2)_2P{:}O,(NH_4O_2)(NH_4O)_2P{:}O,(NH_4O_2)(NH_4O)(OH)P{:}O,12H_2O$. — $(NH_4)_3PO_4$ wird unter Kühlung mit H_2O_2 behandelt und mit A. versetzt. — Monokline und rhombische Kristalle, die sich an der Luft unter Entw. von O und NH_3 zers. Dem ursprünglichen Prod. kommt wahrscheinlich die Zus. $(NH_4)_3PO_6$ zu. G. PETRENKO (*J. russ. phys. Ges.* **34**, 204; *C.-B.* **1902** I, 1264).

PHOSPHOR UND SCHWEFEL.

A. *Allgemeines.* — Zu S. 245, Z. 4 v. o. — Von den in der Literatur beschriebenen Verbb. von P mit S existieren ganz sicher nur P_4S_3, P_4S_7 und P_2S_5. A. STOCK u. H. v. BEZOLD (*Ber.* **41**, 657; *C.-B.* **1908** I, 1365); A. STOCK (*Ber.* **42**, 2062; *C.-B.* **1909** II, 259). Näheres s. bei den einzelnen Verbb.

Zu S. 247, Z. 13 v. o. — Nach H. GIRAN einfügen: S. dagegen S. 860.

Zu S. 247, Z. 32 v. o. — Zus. der Eutektika: A. GORBOFF (*J. russ. phys. Ges.* **41**, (1909) 1241; *C.-B.* **1910** I, 712).

Zu S. 248, Z. 16 v. o. — Roter P reagiert mit S bei 200°, metallischer nur sehr wenig. A. STOCK u. FR. GOMOLKA (*Ber.* **42**, (1909) 4525; *C.-B.* **1910** I, 234).

D. P_4S_3. *Sogen. Phosphorsesquisulfid.* b) *Darstellung.* — Zu S. 253, Z. 23 v. u. — 11. Man erhitzt die ber. Mengen von S und rotem P im verschlossenen Rohre auf 180° und kristallisiert das Rohprod. aus CS_2 um. A. STOCK u. H. v. BEZOLD (*Ber.* **41**, 657; *C.-B.* **1908** I, 1365).

12. Als bequemste Darst.-Methode für größere Mengen P_4S_3 empfiehlt sich das Erhitzen eines Gemisches von überschüssigem roten P und S bis zur kräftigen Dest. des Prod. Eine Spur J beschleunigt den Verlauf der Rk., läßt sich aber aus dem Sulfid nicht mehr entfernen [s. $P_4S_3J_2$, S. 869]. Aus dem Gemenge mit rotem P ist die Verb. durch Extrahieren mit CS_2 und Eindampfen der Lsg. zu isolieren. Zur Reinigung sind Kristallisation und Dest. wenig geeignet, da es an Reinheit verliert. Man benutzt am besten die Tatsache, daß es gegen W. beständiger ist als die anderen P-Sulfide und kristallisiert es zum Schluß aus C_6H_6 um. Man verfährt folgendermaßen: Man mischt 5 At.-Gew. P mit 3 At.-Gew. S, d. h. 25% P mehr als der Formel P_4S_3 entspricht (z. B. 155 g P und 96 g S) sehr sorgfältig und bringt je 40 bis 50 g des Gemenges in einem weiten offenen Reagensglas unter Darüberleiten von trockenem CO_2 zur Rk. Das Glas wird erst in seiner ganzen Ausdehnung schwach (auf ungefähr 100°) vorgewärmt und dann auf einer Stelle am oberen Rande der Substanz mit kleiner Flamme bis zum Eintritt der Rk. erhitzt. Sobald diese durch die ganze dabei schm. M. gegangen ist, erwärmt man letztere bis zur Dest. und läßt sie dann im CO_2-Strome erkalten. Die Schmelzkuchen werden zerkleinert und mit w. CS_2 (200 g auf 100 g Sbst.) ausgezogen. Das durch Eindampfen der Lsg. in fast ber. Ausbeute erhaltene rohe (etwa zwischen 130° und 150° schm.) Sulfid wird mit h. W. gereinigt (je 100 g werden mit 200 g W. übergossen und 1 Stunde lang durch einen kräftigen Wasserdampfstrom in Bewegung erhalten) und nach dem Abkühlen und Abdekantieren mit CS_2 (etwa 150 g auf 100 g Rohsulfid) im Scheidetrichter aufgenommen. Diese Lsg. wird 12 Stunden lang mit P_2O_5 geschüttelt, dann auf dem Dampfbade bis zur

B. von Kristallen, weiter in der Luftleere der Wasserstrahlluftpumpe bis zur Trockne eingedampft. Das Eintrocknen darf nicht auf dem Dampfbade geschehen, weil sich P_4S_3 bei der hohen Temp. teilweise zers. würde. 100 g Rohprod. liefern 98 g eines zwischen 169° und 171.5° schm. Präparats, das noch etwas CS_2 enthält, von dem man es durch Umkristallisieren aus C_6H_6 [Extraktionsapparat s. Original] befreit. Die aus der Lsg. in C_6H_6 abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und durch H getrocknet. Ausbeute etwa 92 % des Rohprod. Aus der Mutterlauge ist noch ein weniger reines Präparat (5 % bis 7 % des Rohsulfids) zu gewinnen. A. STOCK u. M. RUDOLPH (*Ber.* **43**, 150; *C.-B.* **1910** I, 897).

c) *Reinigung des Rohprodukts.* — Zu S. 253, Z. 13 v. u. — E. SCHARFF (*Z. physik. Chem.* **62**, 179; *C.-B.* **1908** I, 2131).

d) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 253, vorletzte Zeile. — Nadelförmige Kristalle. A. STOCK u. H. v. BEZOLD.

Zu S. 254, Z. 27 v. u. — Als gar nicht einheitlich erweist sich das käufliche, wohl einfach durch Zusammenschmelzen der ber. Mengen von rotem P und S dargestellte Prod. Eine Probe („Phosphorsubsulfür" KAHLBAUM) schm. zwischen 130° und 150° und bestand aus 55.2 % P und 44.2 S (ber.: 56.3 und 43.7). A. STOCK u. M. RUDOLPH. — Zwei Proben von technischem P_4S_3, die H. HENZERLING (*Über das technische sog. „Phosphorsesquisulfid", Dissert., Bern* **1903**) untersuchte, waren graugrün gefärbt, ließen u. Mk. roten P deutlich erkennen und rochen stark nach H_2S, schwach nach PH_3. Das erste Präparat enthielt 0.89 % bzw. 1.10 % Rückstand, 1.18 % bzw. 2.10 % roten P, 48.95 % bzw. 50.57 % gebundenen P, 31.34 % bzw. 33.39 % S, 4.80 % bzw. 5.68 % H_3PO_3 und 12.84 % bzw. 7.16 % H_2O; das zweite bestand aus 0.12 % Rückstand, 36.70 % S, 1.03 % roten P, 43.37 % gebundenen P, 6.26 % H_3PO_3 und 6.52 % H_2O. Sie wurden an der Luft und durch W. bei höherer Temp. unter Entw. von H_2S und PH_3 zers. H. HENZERLING.

Zu S. 254, Z. 26 v. u. — D. 2.1, LEMOINE; $D.^{17}$ 2.03. A. STOCK u. M. RUDOLPH.

Zu S. 254, Z. 15 v. u. — F. 166° (unkorr.) A. STOCK u. H. v. BEZOLD. — Schmelzkonstanten: 171°, 171.5°, 172.5°. Daß kein vollkommen scharfer F. beobachtet wird, muß auf eine geringfügige Zers. bei dieser Temp. zurückgeführt werden. Die Zers. ist von Abspaltung von P begleitet; leitet man CO_2 über die etwas über den F. erhitzte Verb., so riecht es sehr deutlich nach P. A. STOCK u. M. RUDOLPH. — Schmelzkonstanten (korr.): 171°, 171.5°, 172.5°. A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH (*Ber.* **42**, 2068; *C.-B.* **1909** II, 259).

Zu S. 254, Z. 13 v. u. — Siedet bei 410° bis 420°, LEMOINE; (760 mm) bei 407° bis 408°. Während des Vers. entweicht P-Dampf. Die Schmelzkonstanten verändern sich (161°, 168°, 170° gegen 171°, 171.5°, 172.5°), trotzdem wird bei der schon einmal benutzten Verb. der gleiche Kp. gefunden. A. STOCK u. M. RUDOLPH.

Zu S. 254, Z. 6 v. u. — Mol.-Gew.: Ber. 220; gef. aus der DD:

t°	700	750	800	850	900	950	1000
Mol.-Gew.	219	213	202	185	182	179	179

A. STOCK u. H. v. BEZOLD. — Sowohl in CS_2-Lsg., als auch in Dampfform P_4S_3. A. STOCK u. M. RUDOLPH.

Zu S. 255, Z. 12 v. o. — 10 T. CS_2 nehmen bei gewöhnlicher Temp. 6 T. P_4S_3 auf. LEMOINE. — 1 T. P_4S_3 löst sich nach A. STOCK u. M. RUDOLPH

bei t°		−20	0	+17	+80	+111
in T.	CS_2	9	3.7	1.0		
	C_6H_6			40	9	
	$C_6H_5.CH_3$			32		6.5

Konz. Lsgg. sind intensiv gelb. Die Lsg. in CS_2 löscht das sichtbare Spektrum von der Mitte des Blaus an nach der violetten Seite hin aus. A. STOCK u. M. RUDOLPH.

e) *Chemisches Verhalten.* 1. *An der Luft und beim Erhitzen.* — Zu S. 255, Z. 21 v. o. — Zers. sich beim F., schwächer als P_4S_7. A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH. Zers. sich möglicherweise auch schon bei gewöhnlicher Temp. Proben, die monatelang in zugeschm. Glasgefäßen aufbewahrt wurden, veränderten ihre Schmelzkonstanten ein wenig (169°, 171°, 172°), doch ist das vielleicht auf die Spuren W. zurückzuführen, die auch im sorgfältig getrockneten Glase zurückbleiben. A. STOCK u. M. RUDOLPH.

Zu S. 255, Z. 12 v. u. — Bei der Dest. entweicht etwas P. Dementsprechend enthält der Rückstand ein wenig mehr S als dem P_4S_3 zukommt. Das Destillat besitzt die richtige Zus. (Gef. im Rückstand 55.8 % P, 44.3 S; im Destillat 56.3, 44.0; ber. 56.3, 43.7). A. STOCK u. M. RUDOLPH. — Bei der Dest. in CO_2 unter gewöhnlichem Drucke läßt sich weder durch den F. noch durch die Analyse ein Unterschied zwischen Destillat und Rückstand feststellen. Doch zeigt der P-Geruch des dest. P_4S_3, daß eine geringfügige Zers. stattfindet. A. STOCK u. H. v. BEZOLD.

2. *Weitere Reaktionen.* — Zu S. 257, Z. 12 v. u. — Schüttelt man die Lsg. von P_4S_3 in CS_2 mit einer Lsg. von J in CS_2 kräftig durch, so macht die J-Farbe einer goldgelben Platz, und beim Abkühlen scheidet sich $P_4S_3J_2$ [s. S. 869] aus. L. WOLTER (*Chem. Ztg.* **31**, 640; *C.-B.* **1907** II, 438).

Zu S. 257, Z. 3 v. u. — Ist gegen W. beständiger als die anderen P-Sulfide und wird auch durch sd. W. nur sehr allmählich zers. A. STOCK u. M. RUDOLPH.

Zu S. 258, Z. 8 v. o. — Verhalten beim Zusammenschmelzen mit P_2S_5 s. unten, P_4S_7.

Zu S. 258, Z. 9 v. o. — Fein verteiltes P_4S_3 reagiert mit konz. KOH sehr heftig; die Fl. erwärmt sich stark, und das massenhaft entweichende PH_3 enthaltende Gas entzündet sich. Auch beim Auflösen in verdünnterer Alkali-Lsg. werden große Gasmengen frei. Die sich dabei bildende gelbe bis braunrote Lsg. entwickelt noch lange Zeit, bei Zimmertemp. etwa 14 Tage hindurch, ein Gemisch von H und PH_3 im Verhältnis 1 : 1 bis 2 : 1. Insgesamt liefert 1 g P_4S_3 mit Alkali im Mittel ungefähr 250 ccm eines Gases, das aus H mit 6 % bis 12 % PH_3 besteht. Säuert man die Lsg. des P_4S_3 in der Lauge gleich nach ihrer Darst. an, so bildet sich ein gelber, flockiger, im Aussehen dem $P_{12}H_6$ gleichender Nd., der sich beim Stehen unter Braunfärbung zers. Mit Lsgg., die längere Zeit aufbewahrt wurden, ist er nicht mehr zu erhalten. A. STOCK u. M. RUDOLPH.

f) *Nachweis von freiem P neben P_4S_3.* — Zu S. 259, Z. 4 v. o. — Nach L. ARONSTEIN anfügen: *Chem. Weekbl.* **4**, 183; *C.-B.* **1907** I, 1353.

Auf S. 259 ist hinter Z. 4 v. o. einzufügen:

g) *Nachweis in Zündmassen.* — L. WOLTER.

Auf S. 259 ist hinter Z. 20 v. o. einzufügen:

	Ber. von A. STOCK	A. STOCK u. M. RUDOLPH		A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH				
P	56.3	56.6	56.0	56.6	56.3			
S	43.7	43.7	43.6			43.9	43.9	43.7
P_4S_3	100.0	100.3	99.6					

G. *P_2S_3 bzw. P_4S_6. Phosphortrisulfid. Dreifachschwefelphosphor.* c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 261, Z. 22 v. u. — Siedet bei 545° bis 546.5° (korr.) M. VON RECKLINGHAUSEN (*Ber.* **26**, (1893) 1517).

J. *P_4S_7.* — Zu S. 263, Z. 22 v. o. — 5. Man schm. 2 At. roten P und 3 At. S zusammen und extrahiert die M. mit CS_2 am Rückflußkühler. A. STOCK u. H. v. BEZOLD (*Ber.* **41**, 657; *C.-B.* **1908** I, 1365).

6. Wird bei den Verss., P_3S_6 [s. S. 861] darzustellen, erhalten. Wenn die Rohprodd. entsprechend den angewandten Substanzmengen die Brutto-Zus. PS_2 besitzen, er-

weisen sie sich bei der Best. des F. als durchaus nicht einheitlich und liefern bei der Kristallisation aus CS_2 immer P_4S_7. Werden 2 Mol. P_2S_5 und 1 Mol. P_4S_3 in CO_2 auf 310° erwärmt, so entsteht ein Prod., das kein einfaches Gemenge der Komponenten mehr ist und bei etwa 305° (korr.) schm., nämlich P_4S_7. Schmelzen von P_2S_5 und P_4S_3 (bei 320° in CO_2 gewonnen), deren Gesamtgehalt an S weniger als 60% beträgt, erstarren bei Zimmertemp. nicht vollständig. Auf der Schmelzpunktskurve entspricht das Maximum der Temp. 310°, während das Eutektikum P_4S_3—P_4S_7 mit etwa 47.5% S bei ungefähr 127°, dasjenige P_4S_7—P_2S_5 mit etwa 69% S bei 248° schm. Da die Schmelzen des P_4S_3 bräunlichgelb, die des P_2S_5 rotbraun, die des P_4S_7 blaßgelb sind, wird die Farbe um so heller, je mehr sich die Mischungen von beiden Seiten dem P_4S_7 nähern. Die Rk. zwischen P_4S_3 und P_2S_5 ist ein bequemes Mittel um P_4S_7 darzustellen. Die dadurch zu erhaltende, schon fast einheitliche M. kann durch Kristallisation aus CS_2 gereinigt werden. — P_4S_7 bildet sich auch beim Erwärmen einer CS_2-Lsg. von P_4S_3 und P_2S_5 auf über 100°; bei gewöhnlicher Temp. dagegen nicht in nachweisbarer Menge. Da die Löslichkeit der drei Sulfide in CS_2 bei Zimmertemp. für P_4S_3 etwa 1 : 1.3, für P_4S_7 etwa 1 : 3500, für P_2S_5 etwa 1 : 450 ist, so läßt sich P_4S_7 viel leichter vom P_4S_3 als vom P_2S_5 trennen. Man verwendet daher für seine Gewinnung zweckmäßig etwas mehr P_4S_3 als ber., z. B. nur 2.57 T. P_2S_5 auf 1 T. P_4S_3. — Man erhält dieselben Kurven auch, wenn man P_4S_3 mit P_4S_7 oder P_4S_7 mit P_2S_5 zusammenschmilzt:

S-Gehalt %	Schmelzpunkte der Mischungen von					
	$P_4S_7 + P_2S_5$			$P_4S_3 + P_2S_5$		
69.3	249	254.5	263	249	252	262
67.9	249	251.5	286	249	251	289
66.4	248	253.5	304	249	255	305
65.0	259	300	308	249	296	307
	$P_4S_3 + P_4S_7$					
63.2	249	285	306	241	287	307

— Alle Gemenge verschiedener Sulfide, die gleiche prozentische Zus. haben, sind stets identisch. Sobald man reine Ausgangsmaterialien bei ungefähr 300° zusammenschmilzt, sodaß man auch wirklich bestimmte Gemische erhält, sind die Prodd. mit gleichem Gehalt an S dieselben. Als Ausgangssubstanzen kommen dabei in erster Linie P_4S_3, P_4S_7, P_2S_5 und S in Betracht, während roter P durch seine geringere Reinheit leicht fehlerhafte Resultate veranlassen kann. Augenscheinlich gehen die verschiedenen Phosphorsulfide bei 300° mit größter Leichtigkeit wechselseitig ineinander über, sodaß das Gleichgewicht in den Mischungen gar nicht mehr von den Ausgangsmaterialien, sondern nur von dem %-Gehalt an P und S abhängt. Man erhält denn auch die gleichen Prodd., ob man unmittelbar von P und S oder von P_4S_3 und P_2S_5 ausgeht, im besonderen P_4S_7 und P_2S_5, aber keine Verbb. P_2S_3, PS_2 und PS_6. — Auch durch vorsichtige fraktionierte Dest. in der absol. Luftleere läßt sich aus Prodd. von der Brutto-Zus. PS_2 unreines P_4S_7 isolieren. — Erhitzt man 0.353 g P_4S_7 und 0.262 g P_2S_5 mit 20 g CS_2 in einem mit Filtriervorrichtung versehenen Schießrohre mehrere Stunden auf 160°, so scheiden sich aus dem Filtrate neben einer größeren Menge am Boden des Rohres liegender, nicht durchsichtiger, schlecht ausgebildeter Kristalle klare schöne Prismen von P_4S_7 ab. A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH (*Ber.* **42**, 2062; *C.-B.* **1909** II, 259).

7. Man mengt 100 T. mit NaOH gereinigten roten P innig mit 173 T. S, bringt die Mischung in Anteilen von 40 bis 50 g zur Rk. und erhitzt sie einige Zeit bis zur kräftigen Dest. Das erkaltete Prod. wird fein gepulvert und im Extraktionsapparate aus CS_2 umkristallisiert. Die Extraktion erfordert etwa 48 Stunden. Das in glitzernden Kriställchen abgeschiedene P_4S_7 wird dann noch einmal in derselben Weise umkristallisiert. Die Kristalle

werden schnell (wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit) abgesaugt und in H bei Zimmertemp. oder bei 100° getrocknet. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI (*Ber.* **43**, 415; *C.-B.* **1910** I, 898).

Zu S. 263, Z. 26 v. o. — Kristalle. A. STOCK u. H. v. BEZOLD. Fast farblose, ganz schwach gelbstichige Prismen. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

Zu S. 263, Z. 26 v. o. — Ist gegen Feuchtigkeit viel empfindlicher als P_4S_3. Riecht stark nach H_2S, wenn es einige Zeit an freier Luft steht. — $D.^{17}$ 2.19. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI. — F. 303° (unkorr.). A. STOCK u. H. v. BEZOLD. Schmelzkonstanten: 305°, 308°, 310° (korr.); nach monatelangem Aufbewahren in zugeschm. Gefäßen verhalten sich die Kristalle beim Schmelzen wie vorher. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI. Die Schmelzkonstanten ändern sich bei wiederholter Reinigung aus CS_2 nicht. Zers. sich beim F. partiell und stärker als P_4S_3. A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH. — Siedet unter 760 mm Druck bei 523°. Bei dieser hohen Temp. schreitet die Zers. merklich weiter als beim F.; ein bei der Best. des Kp. verwendetes Präparat schmolz bei 290°, 298°, 306° (zuvor bei 305°, 308°, 310°). A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

Zu S. 263, Z. 27 v. o. — Mol. Gew.: Ber. 348; gef. aus der DD.:

t°	700	750	800	850	900	950	1000
Mol.-Gew.	337	323	202	193	179	173	167

A. STOCK u. H. v. BEZOLD. — Die DD. entspricht bis etwa 700° der Formel P_4S_7; oberhalb 750° verringert sie sich sehr schnell auf ungefähr den halben Wert. Offenbar zerfällt die Verb. dann gänzlich. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI. — Bei der Dest. in CO_2 unter gewöhnlichem Drucke läßt sich weder durch den F. noch durch die Analyse ein Unterschied zwischen Rückstand und Destillat feststellen. A. STOCK u. H. v. BEZOLD. — Swl. in CS_2, A. STOCK u. H. v. BEZOLD, trotzdem CS_2 noch das beste Lösungsmittel ist. 1 T. löst sich bei 17° in 3500, bei 0° in ungefähr 20000 T. CS_2. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI. — Wird durch k. W. langsam, durch h. ziemlich schnell zers. Alkal. Fll. lösen es schon in der Kälte glatt auf. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI. — Fällt in allen seinen Eigenschaften und Konstanten aus der durch die Bruttoformeln gegebenen Folge der drei Sulfide P_4S_3, P_4S_7 P_4S_{10} heraus. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI (*Ber.* **43**, 1227; *C.-B.* **1910** I, 2007).

Auf S. 263 ist hinter Z. 20 v. u. einzufügen:

	Berechnet von A. STOCK	A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH		A. STOCK u. B. HERSÇOVICI
P	35.6	35.8	35.2	35.8
S	64.4	64.3	64.1	64.3
P_4S_7	100.0	100.1	99.3	100.1

K. P_3S_6. — Auf S. 263, Z. 19 v. u., gleich hinter der Formel einfügen. — Läßt sich nach keinem der beschriebenen Verff. gewinnen. Wenn die Rohprodd. nach den angewandten Substanzmengen die Brutto-Zus. PS_2 besitzen müßten, erweisen sie sich bei der Best. des F. als durchaus nicht einheitlich. Wenn sie aus CS_2 gereinigt werden sollen, liefern sie immer P_4S_7 [s. S. 860]. Alle Bestt. des F. sprechen dagegen, daß sich eine derartige Verb. bildet. Die älteren irrtümlichen Angaben sind damit zu erklären, daß sich bei einmaliger Dest. die Zus. des Materials kaum ändert, da die Kpp. von P_4S_7 und P_2S_5 nahe bei einander liegen. Auch beim Umkristallisieren aus CS_2 bekommt man wegen der sehr geringen Löslichkeit der Sulfide ein Gemisch von der ungefähren mittleren Zus. PS_2 zurück. A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH (*Ber.* **42**, 2062; *C.-B.* **1909** II, 259).

Zu S. 263, Z. 17 v. u. — Statt „SEILER" lies immer A. SEIDEL. — Statt **1876** lies **1875**.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 264, Z. 15 v. u. — Siedet bei 516° bis 519°. (Das Prod. wies bei der Analyse ein Defizit von 3%, wahrscheinlich O, auf.) M. VON RECKLINGHAUSEN (*Ber.* **26**, (1893) 1517).

L. P_2S_5 *bzw.* P_4S_{10}. *Phosphorpentasulfid.* b) *Darstellung.* — Zu S. 265, letzte Zeile. — Nach KEKULÉ einfügen: Geht man hierbei von einer nach 2P + 5S zusammengesetzten Mischung aus, so entsteht verhältnismäßig wenig P_2S_5. Die Extraktion des rohen Rk.-Gemisches mit CS_2 liefert ein bei 255° bis 275° schm. Prod. Dagegen erhält man sofort bei der ersten Extraktion reines P_2S_5 vom F. 276°, wenn man einen Überschuß von 10% S anwendet. Man trägt einen kleinen Teil des mit 10% überschüssigem S versetzten Gemisches von 2 At. trockenem roten P und 5 At. S in ein weites Reagenzglas ein, erhitzt unter langsamem Überleiten von CO_2 bis zum Eintritt der Rk. und setzt dann den Rest ohne weitere Wärmezufuhr zu. Die Rk.-Wärme genügt, um die M. im Schmelzen zu erhalten. Nach dem Abkühlen wird mit sd. CS_2 extrahiert, aus dem sich das P_2S_5 schön kristallisiert ausscheidet. Das ist die bequemste Methode zur Darst. des reinen P_2S_5. A. STOCK u. W. SCHARFENBERG (*Ber.* **41**, 558; *C.-B.* **1908** I, 1143). Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn man die Mengen der beiden Elemente fast genau nach der Formel P_2S_5 wählt, das Rk.-Gemisch unter Druck auf Rotglut erwärmt und das Rohsulfid wiederholt aus sd. CS_2 umkristallisiert. Man mengt 100 T. mit NaOH gereinigten roten P innig mit 260 T. S (2 At. P auf 5 At. S mit ungefähr 1% Überschuß an S), bringt die Mischung in Portionen von 30 bis 40 g zur Rk. und erhitzt sie bis zur Dest. Das erkaltete, grob zerkleinerte Prod. wird in Jenaer Röhren in der Luftleere einige Stunden auf 700° erwärmt, dann gepulvert und dreimal im Extraktionsapparate aus sd. CS_2 umkristallisiert. Die hellgelben Kristalle werden bei 100° in H getrocknet. Ausbeute etwa 60% des Ausgangsmaterials. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI (*Ber.* **43**, 1223; *C.-B.* **1910** I, 2007).

Zu S. 266, Z. 8 v. u. — Hierbei bilden sich vorübergehend andere P-Sulfide. Auch das Endprod. ist kein reines P_2S_5; dieses kann vielmehr erst durch Extraktion mit CS_2 daraus isoliert werden. A. STOCK u. W. SCHARFENBERG.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 267, Z. 16 v. o. — Frisch dargestellte Kristalle sind geruchlos; beim Liegen an freier Luft entwickeln sie allmählich H_2S. Zers. sich schon bei gewöhnlicher Temp. sehr merklich. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI. — Zers. sich beim Aufbewahren langsam. A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH (*Ber.* **42**, 2068; *C.-B.* **1909** II, 259).

Zu S. 267, Z. 18 v. u. — $D.^{17}$ 2.09. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

Zu S. 268, Z. 7 v. o. — Dest. P_2S_5 [in einem besonderen, im Original abgebildeten Apparate in größeren Mengen destilliert] bestand bei weitem dem Hauptteile nach aus unverändertem P_2S_5 vom F. 276°. Es hatte sich nur wenig bei anderer Temp. (255° bis 280°) schm. Sulfid gebildet. Das niedrig schm. Sulfid von A. STOCK u. K. THIEL dürfte ein durch Überhitzung der P_2S_5-Dämpfe entstandenes Gemisch gewesen sein. Es lassen sich Sulfidgemische herstellen, die in ihrer Zus. dem P_2S_5 nahekommen, in ihren Eigenschaften stark von ihm abweichen. Eine Substanz, die aus 90% P_2S_5 und 10% P_4S_7 hergestellt war, schmolz bei 255° bis 260°. Durch Extraktion mit sd. CS_2 wurde daraus eine Lsg. mit 1 T. Sulfid auf 60 T. CS_2 erhalten. (Löslichkeit von P_2S_5 = 1 : 195). Die Brutto-Zus. des Gemisches unterscheidet sich nur wenig von der des reinen P_2S_5 (71.30% S statt 72.07). A. STOCK u. W. SCHARFENBERG. — Schmelzkonstanten des reinen P_2S_5 (zehnmal umkristallisiert): 286°, 288°, 290°. Die Schmelzen sind rotbraun gefärbt. Das unscharfe Schmelzen der Kristalle erklärt sich durch teilweise Zers. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI. Schmelzkonstanten (korr.): 284°, 289°, 291°. Das ist der F. des reinsten P_2S_5. Es erleidet offenbar beim Schmelzen teilweise Zers. A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH. Ein drei Monate in der Luftleere aufgehobenes Prod. zeigte die Schmelzkonstanten 281°, 283°, 290°. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

Zu S. 268, Z. 9 v. o. — Kp. 523.6° (Mittel, korr.) M. VON RECKLINGHAUSEN (*Ber.* **26**, (1893) 1516). $Kp._{760}$ 513° bis 515° unter Zers. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

Zu S. 268, Z. 21 v. o. — Mol.-Gew.: Gef. bei 630°: 233; bei 670°: 198; bei 750°: 174 (ber. 222). Während also die DD. zunächst noch normal ist, wird sie bei

höheren Tempp. schnell kleiner. P_2S_5 zerfällt offenbar in größerer Hitze. A. STOCK u. W. SCHARFENBERG. Besitzt zweifellos in CS_2-Lsg. das der Formel P_4S_{10} zukommende Mol.-Gew. Wahrscheinlich muß auch das feste Sulfid als P_4S_{10} aufgefaßt werden. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

t°	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
Mol.-Gew.	208	196	185	161	144	141	136	133	133

A. STOCK u. H. v. BEZOLD (*Ber.* **41**, 659; *C.-B.* **1908** I, 1365).

d) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 268, Z. 24 v. o. — W. greift bei gewöhnlicher Temp. langsam, in der Hitze schneller an. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

Zu S. 268, Z. 9 v. u. — Zerfällt unter allen Umständen (beim Erhitzen in CO_2 auf 530°; in der Luftleere; im schnellen CO_2-Strome mit und ohne Überhitzung seiner Dämpfe) bei der Dest. bzw. Sublimation, wenig, wenn sie bei gewöhnlichem Drucke, mehr, wenn sie in hoher Luftleere oder in einem CO_2-Strome erfolgt, sehr stark, wenn die Dämpfe überhitzt werden. A. STOCK u. W. SCHARFENBERG.

Zu S. 269, erste Zeile. — NaOH löst in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte langsam. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

Zu S. 269, Z. 8 v. o. — Löslichkeit in CS_2 bei Zimmertemp. 1 : 450; bei 0°: 1 : 550, bei —20°: 1 : 1200. A. STOCK u. B. HERSÇOVICI.

Zu S. 269, Z. 17 v. o. — Nach E. DERVIN einfügen: Verhalten beim Zusammenschmelzen mit P_4S_3 s. S. 860.

Auf S. 270 ist hinter Z. 34 v. u. einzufügen:

Berechnet von A. STOCK		A. STOCK, H. v. BEZOLD, B. HERSÇOVICI u. M. RUDOLPH					
P	27.9	27.9	27.9	28.0			
S	72.1				72.0	71.9	71.8
P_2S_5	100.0						

Auf S. 270 ist hinter Z. 32 v. u. einzufügen:

Käufl. P_2S_5 ist durchaus nicht einheitlich. Ein solches begann schon bei 255° zu schmelzen und gab an CS_2 Sulfidgemische ab, deren Gehalt an S um 3% unter dem für P_2S_5 ber. lag. A. STOCK u. W. SCHARFENBERG.

PHOSPHOR, SCHWEFEL UND WASSERSTOFF.

C. *Thioorthophosphate.* — Zu S. 272, Z. 11 v. o. — Bei der Zers. von Salzen der Zus. R_3PS_4 durch W. hängt es von der Verd. und der Temp. ab, wie weit sich das Gleichgewicht $R_3PS_4 + 4H_2O \rightleftarrows R_3PO_4 + 4H_2S$ nach der einen oder anderen Seite verschiebt. FR. EPHRAIM u. E. MAJLER (*Ber.* **43**, 285; *C.-B.* **1910** I, 899).

PHOSPHOR, SCHWEFEL, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Auf S. 274 ist hinter Z. 6 v. o. einzufügen:

A°. *Monooxytrisulfophosphate und Dioxydisulfophosphate.* — Bei der Einw. von Na_3PS_4 auf Metallsulfid-Lsgg. nach: $2Na_3PS_4 + 3R_2S + 2H_2O = 2R_3PS_3O + 3Na_2S + 2H_2S$ und: $2Na_3PS_4 + 3R_2S + 4H_2O = 2R_3PS_2O_2 + 3Na_2S + 4H_2S$. — Dargestellt wurden $Ba_3(PS_3O)_2,20H_2O$; $Ba_3(PS_2O_2)_2,18H_2O$; $Mg_3(PS_3O)_2,20H_2O$. FR. EPHRAIM u. E. MAJLER.

PHOSPHOR, SCHWEFEL UND STICKSTOFF; PHOSPHOR, SCHWEFEL, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

E. *Thiophosphortriamid.* $PSN_3H_6 = SP(NH_2)_3$. — Auf S. 282 ist hinter Z. 13 v. o. einzufügen:

Verwendung. — Zur Herst. von Glühlampenfäden. ZIRKON GLÜHLAMPENWERK DR. HOLLERFREUND & Co. (*D. R.-P.* 210326 (1906); *C.-B.* **1909** II, 82).

PHOSPHOR UND SELEN.

f) P_2Se_5. — Zu S. 290, Z. 7 v. u. — Über Einw. auf Metallhydroxyde und -selenide vgl. unten: Selenophosphate.

Auf S. 290 ist hinter Z. 4 v. u. einzufügen:

A[1]. *Selenophosphate und Phosphoroxyselenide.* — Selenophosphate der Alkalien, Erdalkalien und des Mg lassen sich durch Einw. von P_2Se_5 auf wss. Lsgg. von Metallseleniden nach: $3R_2Se + P_2Se_5 = 2R_3PSe_4$ darstellen. In festem Zustande sind sie nicht zu gewinnen; ein Teil des Se wird durch O substituiert, nach: $R_3PSe_4 + H_2O = R_3PSe_3O + H_2Se$ oder: $R_3PSe_4 + 2H_2O = R_3PSe_2O_2 + 2H_2Se$ usw. Dabei entstehen Zwischenstufen. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß Verbb. wie R_3PSeO_3 und $R_3PSe_2O_2$ isomorphe Mischungen bilden. — Oxyselenide entstehen auch aus Metallhydroxyd und P_2Se_5. Trotz eines Überschusses an Alkali hydrolysieren die tertiären Salze zuweilen. W. H_2O zers. nach: $R_3PSe_4 + 4H_2O = R_3PO_4 + 4H_2Se$. Während die Mutterlaugen sich an der Luft oxydieren, sind die festen Salze längere Zeit haltbar. — Die Alkalisalze sind leichter zugänglich als die der Erdalkalien; tertiäre Salze entstehen nur mit den ersteren; die letzteren liefern ausschließlich sekundäre. Das Bd. II, 1, 146 beschriebene K_2HPSe_3, aq. ist wahrscheinlich $K_2HPSe_3O_3$, aq. FR. EPHRAIM u. E. MAJLER (*Ber.* **43**, 277; *C.-B.* **1910** I, 898).

Auf S. 291 ist hinter Z. 6 v. o. einzufügen:

B[1]. *Ammonium- monoxy- triselenophosphat.* $(NH_4)_3PSe_3O, 5H_2O$ *oder* $(NH_4)_5H(PSe_3O)_2$, *mit* 10 *oder* $18H_2O$. — 2 bis 3 ccm konz. NH_3 werden mit H_2Se gesättigt und dann mit 5 g P_2Se_5 versetzt, das sich unter starker Entw. von H_2Se leicht löst. Aus der noch w. Fl. scheiden sich glänzende Blättchen aus, die so schnell wie möglich abfiltriert und auf Thon getrocknet werden. Bei weiterem Stehen scheidet die Mutterlauge abermals einen farblosen Nd. aus, der in der gefärbten Fl. den Glanz und das Aussehen von PbJ_2 zeigt und u. Mk. Oktaeder und viereckige Blättchen aufweist. Beide Anschüsse besitzen die gleiche Zus. mit Ausnahme des Gehaltes an H_2O, der bei dem ersten 10 Mol., bei dem zweiten 18 Mol. beträgt. Der NH_3-Gehalt des ersten Anschusses ist merklich höher als der des zweiten, sodaß es nicht unwahrscheinlich ist, daß anfangs die Verb. $(NH_4)_3PSe_3O,5H_2O$ entsteht, die erst später H_2O abgibt. FR. EPHRAIM u. E. MAJLER (*Ber.* **43**, 280; *C.-B.* **1910** I, 898).

	Berechnet		FR. EPHRAIM u. E. MAJLER Erster Anschuß Gefunden	
für	$(NH_4)_3PSe_3O,5H_2O$	$(NH_4)_5H(PSe_3O)_2,10H_2O$		
NH_3	11.91	10.13	11.71	11.50
P	7.24	7.39	7.82	8.03
Se	55.42	56.54	56.63	56.44

	Berechnet	FR. EPHRAIM u. E. MAJLER Zweiter Anschuß Gefunden	
für	$(NH_4)_5H(PSe_3O)_2,18H_2O$		
NH_3	8.64	8.22	7.95
P	6.31	6.47	6.33
Se	48.27	49.11	49.03

PHOSPHOR UND CHLOR.

Auf S. 304 ist hinter Z. 26 v. o. einzufügen:

A^0. P_2Cl_4. Phosphordichlorid.

Filtriert man das bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von PCl_3 und H [s. unten] entstehende feste, gelbe Prod. ab und dest. die Fl. in der Luftleere, so erhält man ein farbloses Öl von starkem P-Geruche, das beim Abkühlen zu einer festen weißen M. vom F. —28° erstarrt und an der Luft weiße Dämpfe entwickelt, die sich häufig von selbst entzünden. — Sd. unter 20 mm Druck ohne merkliche Zers. bei 95° bis 96°, in einem indifferenten Gase unter gewöhnlichem Drucke bei 180° unter geringer Zers. — Zers. sich auch in einer luftleeren Glasröhre bereits im Dunkeln bei gewöhnlicher Temp. unter B. eines hellgelben Stoffes; Licht und Hitze (100°) beschleunigen die Zers., wobei neben PCl_3 orangegelbe bis hellrote Massen entstehen, in denen an Cl reichere Chloride oder Gemische von rotem P mit kondensierten Chloriden vorliegen dürften. — Wird durch W. unter B. von HCl, H_3PO_3 und eines festen, gelben Prod. von unbestimmter Zus. zers. — Bei der Einw. von trockenem HBr-Gas auf eine mit NaCl und Eis gekühlte Lsg. von P_2Cl_4 in CS_2 entsteht ein amorpher gelber Stoff. A. Besson u. L. Fournier (*Compt. rend.* **150**, 102; *C.-B.* **1910** I, 992). [Keine Analyse].

A. PCl_3. Phosphortrichlorid.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 307, Z. 6 v. u. — Nach T. E. Thorpe anfügen: S. a. E. B. R. Prideaux (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1711; *C.-B.* **1908** I, 101). — Ausdehnungsmodulus zwischen 0° und 60°: 0.00117; Temp.-Koefficient der Oberflächenspannung: 0.00414; Spez. Kohäsion α^2_t: 4.05(1—000338)t. P. Walden (*Z. physik. Chem.* **65**, 129; *C.-B.* **1909** I, 889).

Zu S. 308, Z. 18 v. u. — Nach Schlundt anfügen: *J. Phys. Chem.* **8**, 122; *C.-B.* **1904** I, 1391. — DE. bei 22°: 4.7. P. Walden (*Z. physik. Chem.* **70**, 569; *C.-B.* **1910** I, 1323).

d) *Chemisches Verhalten.* β) *Gegen Elemente.* — Zu S. 308, Z. 4 v. u. — Wirken auf ein Gemisch von PCl_3 und H dunkle elektrische Entladungen, so bedecken sich die Beschläge des Apparats mit einem scharlachroten Nd.; gleichzeitig kondensiert sich eine farblose Fl., in der ein fester gelber Stoff, ein Zers.-Prod. des P_2Cl_4 [s. oben] suspendiert ist. A. Besson u. L. Fournier.

γ) *Gegen H_2O.* — Zu S. 310, Z. 22 v. u. — Die heftige Rk. von PCl_3 auf w. oder k. W. gibt keine Lumineszenz. M. Trautz (*Z. physik. Chem.* **53**, 1; *C.-B.* **1905** II, 1008).

δ) *Gegen Säuren, Säureanhydride und -chloride.* — Zu S. 311, Z. 5 v. u. — Reduziert TeO_2 zu Te, das nicht weiter angegriffen wird. V. Lenher (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 737; *C.-B.* **1908** II, 666).

ζ) *Gegen Oxyde, Sulfide, Halogenide und sonstige Verbindungen.* — Zu S. 313, Z. 24 v. o. — Die gelbe Lsg. von $AuCl_3$ in wasserfreiem Ae. wird sofort auf Zusatz einiger Tropfen PCl_3 entfärbt unter B. von $AuCl_3,PCl_3$. [S. ds. Handb. V, 2, 284.] M. Levi-Malvano (*Atti dei Linc.* [5] **17** I, 847; *C.-B.* **1908** II, 932).

B. PCl_5. Phosphorpentachlorid.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 316, Z. 3 v. o. — Nach WURTZ einfügen: S. a. W. GIBBS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **18**, (1879) 297 u. 371); R. WEGSCHEIDER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **108**, (1899) 119); O. BRILL (*Z. physik. Chem.* **57**, 731; *C.-B.* **1907** I, 862); PH. BLACKMAN (*J. Phys. Chem.* **13**, 138; *C.-B.* **1909** I, 1528).

Zu S. 316, Z. 4 v. o. — *Molekularvolumen:* Bei 160°: 128.9. E. B. R. PRIDEAUX (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1711; *C.-B.* **1908** I, 101).

d) *Chemisches Verhalten.* β) *Gegen H_2O, Säuren, Säureanhydride und -chloride.* — Zu S. 318, Z. 5 v. o. — Die heftige Rk. von PCl_5 auf w. oder k. W. gibt keine Lumineszenz. M. TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* **53**, 1; *C.-B.* **1905** II, 1008).

Zu S. 318, Z. 21 v. u. — Einw. auf $NH_2.SO_3H$ liefert $NH_2.SO_2.Cl_2$, $POCl_3$ und HCl. Das Chloridamid gibt aber bei seiner Entstehung durch Zers. eines zweiten Mol. PCl_5 die Verb. $NH_2.SO_2.Cl,PCl_3$ [s. S. 867]. FR. EPHRAIM u. M. GUREWITSCH (*Ber.* **43**, 139; *C.-B.* **1910** I, 724).

η) *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 322, Z. 14 v. o. — S. a. B. RATHKE (*Z. Chem.* [2] **6**, 57; *C.-B.* **1870**, 50; *J. B.* **1870**, 293).

PHOSPHOR, CHLOR UND WASSERSTOFF.

c) *Eigenschaften.* — Zu S. 323, Z. 21 v. o. — Im System PH_3-HCl können keine kritischen Punkte auftreten. F. E. C. SCHEFFER (*Z. physik. Chem.* **71**, 214; *C.-B.* **1910** I, 885).

PHOSPHOR, CHLOR UND SAUERSTOFF.

E. $POCl_3$. *Chlorid der Orthophosphorsäure.* c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 329, Z. 24 v. o. — Nach W. RAMSAY u. J. SHIELDS einfügen: 331.8 (ber.). D. A. GOLDHAMMER (*Z. physik. Chem.* **71**, 577; *C.-B.* **1910** I, 2051).

Zu S. 329, Z. 25 v. o. — Mol. Siedepunktserhöhung: 54.7 (ber.). P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **65**, 257; *C.-B.* **1909** I, 1079).

Zu S. 329, Z. 17 v. u. — Latente Verdampfungswärme: 52.6 (ber.). P. WALDEN.

Mol.-Gewicht. — Zu S. 330, Z. 14 v. o. — S. a. E. MAMELI (*Gazz. chim. ital.* **39**, (1909) II, 579; *C.-B.* **1910** I, 905).

Elektrisches und magnetisches Verhalten. — Zu S. 330, Z. 23 v. o. — Bei 22°: 12.7. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **70**, 569; *C.-B.* **1910** I, 1323).

d) *Chemisches Verhalten.* β) *Gegen Wasser, Säuren, deren Anhydride und Halogenide.* — Zu S. 332, Z. 15 v. u. — Gibt mit TeO_2 an einem warmen Orte zuerst $TeCl_4$, das mit überschüssigem $POCl_3$ die Verb. $TeCl_4,POCl_3$ bildet. V. LENHER (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 737; *C.-B.* **1908** II, 666).

PHOSPHOR, CHLOR UND STICKSTOFF.

B. $P_3N_3Cl_6$. *Triphosphornitrilchlorid.* c) *Chemisches Verhalten.* β) *Gegen Wasser, Säuren, Alkalien, Oxyde und Salze.* — Zu S. 341, Z. 11 v. o. — Läßt man fl. NH_3 unter Kühlung mit festem CO_2 wochenlang auf pulverisiertes $P_3N_3Cl_6$ einwirken, so erhält man, wahrscheinlich nach: $PNCl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + PN(NH_2)_2$, eine Lsg. von NH_4Cl in fl. NH_3 und die Verb. PN_3H_4 [s. S. 855]. Über Einw. von NH_3-Gas siehe $P_2N_2Cl_3(NH_2)$. BESSON u. ROSSET (*Compt. rend.* **146**, 1149; *C.-B.* **1908** II, 222).

D. $P_5N_5Cl_{10}$. *Pentaphosphornitrilchlorid.* — Zu S. 342, Z. 14 v. o. — Kann als eutektisches Gemisch von $(PNCl_2)_4 + (PNCl_2)_6 = 2(PNCl_2)_5$ aufgefaßt werden. A. WASSILJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 428; *C.-B.* **1910** II, 56).

PHOSPHOR, CHLOR, STICKSTOFF UND WASSERSTOFF.

Auf S. 345 ist hinter Z. 8 v. o. einzufügen:

C. $P_2N_2Cl_3(NH_2)$. — Leitet man trockenes NH_3 in eine Lsg. von $PNCl_2$ in CCl_4 ein, so bildet sich ein weißer Nd., der beim Erschöpfen mit CCl_4 an dieses die Verb. $P_2N_2Cl_3(NH_2)$ abgibt. Wahrscheinlich nach: $2PNCl_2 + 2NH_3 = NH_4Cl + P_2N_2Cl_3(NH_2)$. Der durch CCl_4 erschöpfte Stoff scheint aus einem Gemische von NH_4Cl und $PN(NH_2)_2$ [s. S. 855] nach: $(PNCl_2)_3 + 6NH_3 = P_2N_2Cl_3(NH_2) + 2NH_4Cl + PN(NH_2)_2$ zu bestehen. Existiert vorzugsweise bei niedriger Temp. in Ggw. einer begrenzten Menge von NH_3; ist als Zwischenprod. aufzufassen, während die in CCl_4 unl. Substanz, die in Ggw. von überschüssigem NH_3 entsteht, das Endprod. der Rk. darstellt. — Aus CCl_4 feine prismatische Nadeln. Unl. in Ae. und CS_2; wl. in sd. CCl_4; langsam l. in W. unter Zers. — Zerfällt beim Erhitzen vor dem Schmelzen. BESSON u. ROSSET. [Keine Analyse].

PHOSPHOR, CHLOR UND SCHWEFEL (SELEN).

A. *Phosphorsulfochloride.* a) $PSCl_3$. I. *Bildung.* — Zu S. 346, Z. 11 v. o. — h) Neben anderen Prodd. durch Erhitzen von PCl_5 mit Persulfocyansäure. J. PONOMAREFF (*Compt. rend.* **79**, 1335; *Ber.* **7**, 1040 u. 1792; *J. B.* **1874**, 301).

III. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 348, Z. 4 v. o. — DE. bei 21.5°: 5.8. P. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **70**, 569; *C.-B.* **1910** I, 1323).

IV. *Chemisches Verhalten.* ζ) *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 349, Z. 27 v. u. — S. a. P. PISTSCHIMUKA (*Ber.* **41**, (1908) 3854; *C.-B.* **1909** I, 16).

V. *Konstitution.* — Zu S. 349, Z. 23 v. u. — Kann als eutektisches Gemisch von $P_2S_5 + 3PCl_5 = 3PSCl_3$ aufgefaßt werden. A. WASSILJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 428; *C.-B.* **1910** II, 56).

Auf S. 350 ist hinter Z. 13 v. u. einzufügen:

C^1. $NH_2.SO_2.Cl,PCl_3$. — Das Gemisch von 1 T. $NH_2.SO_3H$ und 5 T. PCl_5 schm. beim Erwärmen in einem durch Hg von der Außenluft abgeschlossenen Gefäße unter Gasentw. und geht in eine olivengrüne Fl. über, die durch Glaswolle filtriert und auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke und bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit destilliert wird. Der Rückstand der Dest. besteht aus einer dicken dunkelbraunen Fl., die erst bei längerem Abkühlen auf 0° kristallisiert.

Schöne, weiße, blättrige, an der Luft schwach rauchende Kristalle. F. 33° bis 34°. Zers. sich bei der Dest. sehr weitgehend, schließlich unter Entw. von freiem Cl. Der teerige Rückstand enthielt z. B. 41.22% Cl, 23.81 S, 2.62 N und 7.18 P. Schm. beim Einwerfen in W. zu einem Öl, das wieder erstarrt und dann gelöst wird. Gegen Wasserdämpfe sehr empfindlich. Schon bei 14-tägigem Stehen über nicht besonders entwässertem $CaCl_2$ war der Gehalt an Cl auf 48.3% zurückgegangen, der Gehalt an S auf 14.4% gestiegen. Bildet mit W. HCl, H_3PO_3 und $NH_2.SO_3H$. — Beim Kochen mit NaOH wird kein NH_3 abgespalten, sondern erst bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender HCl. Auch Br und NaOH entwickeln nur 1.41% N statt 5.53%. FR. EPHRAIM u. M. GUREWITSCH (*Ber.* **43**, 142; *C.-B.* **1910** I, 724).

	Berechnet	FR. EPHRAIM u. M. GUREWITSCH Gefunden		
N	5.53	5.42	5.39	
S	12.65	13.52	13.39	13.29
P	12.25	11.84	11.89	
Cl	56.12	54.79	55.37	

Stimmt auch mit der Formel $NH_2.SO_2.Cl,POCl_3$ (ber. 52.79% Cl, 11.89 S, 5.20 N, 11.52 P) leidlich überein. Dann wäre aber ein Überschuß von Cl. gef. worden, der nur von einer Verunreinigung mit P-Chloriden herrühren könnte und demgemäß auch einen Mehrgehalt von P bedingen müßte, während umgekehrt gerade zu wenig P gef. wurde. FR. EPHRAIM u. M. GUREWITSCH.

PHOSPHOR UND BROM.

Zu S. 352, Z. 10 v. o. — Verhalten gegen Chlorbrom: SCHÖNBEIN (*Ann. Suppl.* **2**, 211; *J. prakt. Chem.* **88**, 469; *J. B.* **1863**, 156).

Auf S. 352 ist hinter Z. 10 v. o. einzufügen:

A°. PBr_2. *Phosphordibromid.* — B. eines Zers.-Prod.: s. unten.

A. PBr_3. *Phosphortribromid.* b) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 355, Z. 7 v. o. — Statt 1301 lies 1391.

c) *Chemisches Verhalten.* δ) *Gegen Elemente.* — Zu S. 355, Z. 17 v. u. — Bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von H und PBr_3-Dämpfen bildet sich neben einem scharlachroten Nd. eine Fl., in der ein gelber Stoff suspendiert ist. Bei der Dest. dieser Fl. in der Luftleere hinterbleibt nach Entfernung des unveränderten PBr_3 das gleiche gelbe amorphe Prod., das ein Zers.-Prod. des sehr unbeständigen Phosphordibromids sein dürfte. A. BESSON u. L. FOURNIER (*Compt. rend.* **150**, 102; *C.-B.* **1910** I, 992).

d) *Verwendung.* — Zu S. 357, Z. 3 v. o. — Als Reduktionsmittel. R. STOERMER (*Ber.* **36**, (1903) 3986; *C.-B.* **1904** I, 171); R. STOERMER u. O. MARTINSEN (*Ann.* **352**, 322; *C.-B.* **1907** I, 1335).

B. PBr_5. *Phosphorpentabromid.* b) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 358, Z. 10 v. o. — Mol.-Vol. bei 85°: 151.9. E. B. R. PRIDEAUX (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 214; *J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 445; *C.-B.* **1909** I, 1383).

Zu S. 358, Z. 19 v. o. — $Kp._{760}$ 106°(± 2°) (ber.). E. B. R. PRIDEAUX.

c) *Chemisches Verhalten.* γ) *Gegen Wasser, Säuren, deren Anhydride und Halogenide.* — Zu S. 358, Z. 18 v. u. — Die heftige Rk. von PBr_5 auf w. oder k. W. gibt keine Lumineszenz. M. TRAUTZ (*Z. physik. Chem.* **53**, 1; *C.-B.* **1905** II, 1008).

Zu S. 358, Z. 16 v. u. — Reagiert mit P_2O_5 unter B. von $POBr_3$. E. BERGER (*Compt. rend.* **146**, 400; *C.-B.* **1908** I, 1446).

PHOSPHOR, BROM UND SAUERSTOFF.

A. $POBr_3$. *Bromid der Orthophosphorsäure.* a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 361, Z. 20 v. o. — 11. Aus P_2O_5 und PBr_5 nach: $3PBr_5 + P_2O_5 = 5POBr_3$. Man erhitzt (4 bis 5 Stunden) PBr_5 in einer Retorte mit einem geringen Überschusse von P_2O_5 bis zum Auftreten von Br-Dämpfen, wobei sich die M. allmählich verflüssigt, destilliert, rektifiziert das Destillat über etwas P_2O_5 und fängt die bei 190° übergehende Fraktion auf. Ausbeute 85%. Man wäscht die orangegelben Kristalle mit wasser- und alkoholfreiem Ae. und zerdrückt sie zur Entfernung der letzten Spuren von PBr_5 zwischen porösen Platten. Diese Operation muß an k. trockenen Tagen ausgeführt werden. E. BERGER (*Compt. rend.* **146**, 400; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 721; *C.-B.* **1908** I, 1446; II, 381).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 361, Z. 23 v. o. — Vollkommen farblose Kristalle. In zugeschm. Röhren aufzubewahren. E. BERGER.

Zu S. 361, Z. 25 v. o. — F. 55° bis 56°. E. BERGER.

Zu S. 361, Z. 28 v. o. — $Kp._{774}$ 189.5°. E. BERGER.

Zu S. 361, Z. 28 v. o. — DD. gef. 10.11 (ber. 9.94). E. Berger.

Zu S. 361, Z. 19 v. u. — P (fest) + O + Br_3 (Gas) = $POBr_3$ (fest) . . . . . + 120750 cal.; P (fest) + O + Br_3 (fl.) = $POBr_3$ (fest) . . . . . + 109650 cal.; PBr_3 (fl.) + O = $POBr_3$ (fest) . . . . + 64850 cal. E. Berger. — Bei der Zers. durch W. entwickeln sich 75900 cal. E. Berger.

Auf S. 362 ist hinter Z. 5 v. o. einzufügen. — Gef. 10.85% P, 83.2 Br (ber. 10.8, 83.61). E. Berger.

PHOSPHOR UND JOD.

A. *Phosphorjodide.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 373, Z. 30 v. u. — Bei der Einw. von CNJ kommt P ins Schmelzen und bildet, oft unter Feuererscheinung und wahrscheinlich unter Entbindung von Cyan, Phosphorjodid. Wöhler (*Gilb.* **69**, (1821) 281); Van Dyk (*Repert.* **21**, (1823), 223). — Der hauptsächlich aus rotem P bestehende Rückstand, der bei der Darst. von C_2H_5J erhalten wird, hält, auch nachdem er durch achtmaliges Kochen mit Ae. von gewöhnlichem P befreit ist, noch hartnäckig J zurück, das er an h. KOH abgibt. (Gef. in einem mit W. und Ae. extrahierten P noch 3.369% Jod.) F. Sestini (*Gazz. chim. ital.* **1**, 323; *Ber.* **4**, 756; *J. B.* **1871**, 201).

d) PJ_2 *bzw.* P_2J_4. δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 375, letzte Zeile. — Wird von k. W. bei kräftigem Rühren völlig gelöst. Trägt man es in W. von Zimmertemp. ein, so entsteht langsam und in kleiner Menge eine gelbe M. vom Aussehen des $P_{12}H_6$. Augenblicklich bildet sie sich mit W. von 50°. Zusatz von Säuren begünstigt ihre Entstehung nicht. A. Stock, W. Böttcher u. W. Lenger (*Ber.* **42**, 2840; *C.-B.* **1909** II, 895). S. a. S. 54 u. 833.

f) PJ_3. — *Auf S. 377, ist hinter der letzten Zeile einzufügen:*

ε) *Konstitution.* — Kann als eutektisches Gemisch von $P_2J_4 + 2J = 2PJ_3$ aufgefaßt werden. A. Wassiljeff (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 428; *C.-B.* **1910** II, 56).

PHOSPHOR, JOD UND SCHWEFEL.

Phosphorjodosulfide.

E. $P_4S_3J_2$. — Zu S. 384, Z. 18 v. o. — 3. 3.0 g reines P_4S_3 werden in 10 ccm CS_2 gelöst und zu der Fl. eine 10%ige Lsg. von J in CS_2 (ccm-weise aus einer Bürette) getropft. Nach jedem zugesetzten ccm wird das Gefäß verschlossen und durchgeschüttelt, bis der Übergang der braunen Lsg. in Gelb vollständig ist. Nach Zusatz von 33 bis 34 ccm J-Lsg. bleibt die dunkle Farbe bestehen. Mit zunehmender Konz. der Lsg. beginnt die Ausscheidung goldgelber Kristalle. Die Temp. der Fl. wird etwa eine Stunde auf 40° erhalten, wobei (hauptsächlich beim Schütteln) eine reichliche Menge der Verb. ausfällt. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch C_6H_6 oder Ligroin fast vollständig ausgeschieden werden. Es ist vorteilhaft, gleich nach dem vollendeten Zusatz des J etwa 30% bis 40% C_6H_6 oder Ligroin zuzugeben und dann erst auf 0° abzukühlen. Abgesaugt, mit trockenem C_6H_6 mehrmals gewaschen und über $CaCl_2$ in der Luftleere getrocknet. L. Wolter (*Chem. Ztg.* **31**, 640; *C.-B.* **1907** II, 438).

Zu S. 384, Z. 24 v. u. — Goldgelbe, seidenartig glänzende, rhombische, bei 119.5° schm. Blättchen. In trockenen gut verschlossenen Gefäßen lange Zeit haltbar; an feuchter Luft macht sich bald ein unangenehmer, fäulnisartiger Geruch bemerkbar. — Unl. in W. Wird durch W. beim Kochen unter Entw. von H_2S zers., durch A. unter Abscheidung von S. L. in w. Ae., aus dem es sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Wl. in C_6H_6, Ligroin, $CHCl_3$ und Eisessig. L. in Xylol und Toluol. L. Wolter.

		L. Wolter	
P	26.17	26.10	
S	20.29	20.47	
J	53.54	53.46	53.45
$P_4S_3J_2$	100.00	100.03	

Auf S. 384 ist hinter Z. 19 v. u. einzufügen:

F. *Phosphortrijodid-Schwefel.* — Bildet sich sehr leicht aus den Komponenten. — Kristallisiert in braunroten, an der Luft sehr veränderlichen Prismen. Konnte nicht analysenrein erhalten werden. V. Auger (*Compt. rend.* **146**, 479; *C.-B.* **1908** I, 1250). — Rhomboedrisch. R = 0.358; nach dem Rhomboeder spaltbar. Demassieux (*Bull. soc. franç. minér.* **32**, (1909) 387; *C.-B.* **1910** I, 990).

A. Gutbier.

BOR.

C. Darstellung der verschiedenen Modifikationen. 1. *Amorphes Bor.* — Zu S. 389, Z. 28 v. u. — Das aus B_2O_3 und Mg zu erhaltende Bor ist wenig rein, falls man es, was nur bei kleinen Mengen möglich ist, nicht unter Luftabschluß darstellt. (Gef. etwa 86% B und 8% Mg). A. STOCK u. W. HOLLE (*Ber.* **41**, 2099; *C.-B.* **1908** II, 286).

Zu S. 390, Z. 6 v. o. — n) Durch Erhitzen von BN im Widerstandsofen auf 1500° bis 2000°, THE BRITISH THOMSON-HOUSTON COMP. bei B. SPRINGFELDT (*Elektrochem. Z.* **15**, 8; *C.-B.* **1908** II, 4), oder mit Alkaliformiaten. VOURNASOS (*Compt. rend.* **150**, 922; *C.-B.* **1910** I, 1953). — o) Bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von BCl_3 und Wasserstoff. [Näheres s. S. 879]. A. BESSON u. L. FOURNIER (*Compt. rend.* **150**, 872; *C.-B.* **1910** I, 1953).

2. *Kristallinisches Bor. Diamantförmiges Bor.* — Zu S. 391, Z. 12 v. o. — S. a. H. BILTZ (*Ber.* **41**, 2634; **43**, 297; *C.-B.* **1908** II, 845; **1910** I, 900).

Auf S. 391 ist hinter Z. 13 v. o. einzufügen:

3. *Kolloides Bor.* — Man erhitzt 3 T. B_2O_3 mit 1 T. Mg-Pulver auf Rotglut, wäscht die erkaltete und pulverisierte M. mit w. verd. HCl, dekantiert und kocht mit konz. HCl. Beim Dekantieren mit W. erfolgt kolloide Lsg. F. AGENO u. E. BARZETTI (*Atti dei Linc.* [5] **19** I, 381; *C.-B.* **1910** I, 1824).

D. Physikalische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen. 1. *Amorphes Bor.* — Zu S. 391, Z. 15 v. u. — Thermomagnetische Eigenschaften: K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, 1027; *C.-B.* **1910** II, 857).

2. *Kristallinisches Bor.* — Zu S. 392, Z. 16 v. u. — H. BILTZ (*Ber.* **43**, 297; *C.-B.* **1910** I, 900) findet für ein nach dem aluminothermischen Verf. erhaltenes Prod. die Zus. $Al_3B_{44}C_2$.

Zu S. 392, letzte Zeile. — Nach d) wird neben beträchtlichen Mengen von amorphem Bor als Hauptprod. krist. Tonerde (künstlicher Korund), als Nebenprod. geringe Mengen von kristallisierten Al-Boriden erhalten. Keineswegs entsteht aber kristallinisches Bor. O. HÖNIGSCHMID (*Monatsh.* **28**, 1107; *C.-B.* **1907** II, 1987). In den schwarzen Kristallen liegt AlB_6 vor. H. BILTZ (*Ber.* **41**, 2634; *C.-B.* **1908** II, 845).

Auf S. 393 ist hinter Z. 26 v. u. einzufügen:

3. *Kolloides Bor.* — Die rötlichbraune Lsg. ist etwa zwei Monate lang haltbar. Zeigt das TYNDALL'sche Phänomen. Das gel. Bor ist negativ elektrisch. — H_2O_2 wird zers.; gleichzeitig bildet sich H_3BO_3. — Geringe Spuren von

Elektrolyten fällen das Bor vollständig. F. Ageno u. E. Barzetti. — Verf. zur Peptisation: H. Kužel (*D. R.-P.* 186980 (1906); *C.-B.* **1907** II, 1276).

E. Chemisches Verhalten der verschiedenen Modifikationen. 1. *Amorphes Bor.* b) *Gegen Elemente.* — Zu S. 394, Z. 14 v. o. — Vermag oberhalb 2000° Kohle katalytisch in Graphit umzuwandeln. J. N. Pring u. W. Fielding (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1525).

Zu S. 394, Z. 22 v. u. — Unl. bei der Temp. des elektrischen Ofens in Cu, Sn und Silber. A. Binet du Jassoneix (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17**, 145; *C.-B.* **1909** II, 334).

F. Atomgewicht, Wertigkeit, Stellung im periodischen System. a) *Atomgewicht.* — Zu S. 397, Z. 5 v. o. — S. a. G. D. Hinrichs (*Monit. scient.* [4] **21** II, 733; *C.-B.* **1907** II, 1959); Delauney (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1279; *C.-B.* **1908** I, 584).

G. Spektrum. — Zu S. 397, Z. 22 v. u. — A. de Gramont (*Compt. rend.* **146**, 1260; *C.-B.* **1908** II, 570).

H. Verwendung. — Zu S. 397, Z. 11 v. u. — 3. Zur Abscheidung von Elementen aus ihren natürlichen oder künstlichen Verbb. im Schmelzprozesse. H. Herrenschmidt (*D. R.-P.* 204004 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1839).

J. Metallboride. — Zu S. 397, Z. 7 v. u. — Die Affinität des B zu Mn ist größer als die zu Eisen. J. Hoffmann (*Z. anorg. Chem.* **59**, 127; *C.-B.* **1908** II, 927).

Zu S. 398, Z. 12 v. u. — S. a. O. Patterson Watts (*Bull. Univ. Wisconsin* **145**, 255 (*Nov.* 1906); *C.-B.* **1908** I, 598).

BOR UND WASSERSTOFF.

Borwasserstoffe.

B. *Allgemeines.* — Zu S. 399, Z. 17 v. u. — Beim Erhitzen von B_2O_3 mit Na und $H.CO_2Na$ entstehen geringe Mengen eines $AgNO_3$ schwärzenden Gases, in dem Borwasserstoff vorliegen dürfte. A. C. Vournasos (*Compt. rend.* **150**, 464; *C.-B.* **1910** I, 1416). BN liefert beim Erhitzen mit $H.CO_2Na$ amorphes Bor und ein Gasgemisch aus H, NH_3 und Borwasserstoff, dessen Menge auf 1.5% steigen kann. Das Gasgemisch brennt mit grünlicher Flamme und schwärzt $AgNO_3$- und $CuSO_4$-Papier. Vournasos (*Compt. rend.* **150**, 922; *C.-B.* **1910** I, 1953).

BOR UND SAUERSTOFF.

Bortrioxyd. B_2O_3 bzw. B_4O_6.

A. Vorkommen. — a) *In Mineralien und künstlichen anorganischen Verbindungen.* — Zu S. 402, Z. 4 v. u. — Boratlagerstätten im Gebiete der Anden (Puna de Atacama): F. Reichert (*Ann. Minist. Landwirtsch. Argentinien* **2**, *Heft* II (1907); *Z. Kryst.* **47**, (1909) 205; *C.-B.* **1910** I, 197).

Zu S. 403, erste Zeile. — Im Vesuvianit: E. T. Wherry u. Wm. H. Chapin (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1684; *C.-B.* **1909** I, 573).

b) *In Wassern, Mineralquellen usw.* — Zu S. 403, Z. 10 v. o. — Gehalt der Fumarolen des Vesuvs: A. Lacroix (*Compt. rend.* **147**, 161; *C.-B.* **1908** II, 979). — Ursprung in den Soffionen von Toskana: R. Nasini (*Atti dei Linc.* [5] **17** II, 43; *Gazz. chim. ital.* **38**, (1908) II, 598; *C.-B.* **1908** II, 1065; **1909** I, 400); G. D'Archiardi (*Atti Soc. Toscana* **21** (1907), 23; **23**, (1909) 8; *Atti dei Linc* [5] **17**, (1908) II, 238; *Gazz. chim. ital.* **39**, (1909) I, 594; *Z. Kryst.* **46**, (1909) 476; *C.-B.* **1908** II, 1536; **1909** II, 309 u. 860); Peronne (*Carta idrografica d'Italia, No.* 31, *Rom* **1904**).

c) *In pflanzlichen und tierischen Substanzen.* — Zu S. 403, vorletzte Zeile. — Nach E. AZZARELLO anfügen: DUGAST (*Compt. rend.* **150**, 838; *C.-B.* **1910** I, 1982); BERTAINCHAND u. GAUVRY (*Ann. chim. anal. appl.* **15**, 179; *C.-B.* **1910** II, 331).

D. Physikalische Eigenschaften. — Zu S. 405, Z. 27 v. u. — $D.^{900}$ 1.520; $D.^{1000}$ 1.508; $D.^{1100}$ 1.495. K. ARNDT u. A. GESSLER (*Z. Elektrochem.* **14**, 666; *C.-B.* **1908** II, 1406). $D.^{900}$ für Gemische von B_2O_3 und $NaPO_3$ nach K. ARNDT u. A. GESSLER:

% $NaPO_3$	100	50	25	10	5	1	0.5	0
$D.^{900}$	2.144	2.115	1.820	1.655	1.585	1.552	1.522	1.520

Zähigkeit bei 750°: 436; bei 1115°: 35. K. ARNDT (*Z. Elektrochem.* **13**, 578; *C.-B.* **1907** II, 1202).

Zu S. 406, Z. 6 v o. — Äquivalentleitfähigkeit von Gemischen von B_2O_3 und $NaPO_3$ bei 900° nach K. ARNDT u. A. GESSLER [s. a. K. ARNDT (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 809; *C.-B.* **1908** I, 325)]:

% $NaPO_3$	100	50	25	10	5	1	0.5
c	21.0	10.35	4.46	1.62	0.78	0.15	0.075
λ	49.5	16.4			1.55		0.67

E. Chemisches Verhalten. 2. *Gegen Elemente.* — Zu S. 408, Z. 6 v. o. — Bei der Reduktion von B_2O_3 mit Calciumgries entsteht nicht Bor, sondern fast reines CaB_6. A. STOCK u. W. HOLLE (*Ber.* **41**, 2099; *C.-B.* **1908** II, 286).

Zu S. 408, Z. 10 v. o. — Feinstes Al-Pulver reagiert auf B_2O_3, das durch ein Sieb von 14400 Maschen auf 1 Quadratzoll gegangen war, in der Kälte bei Zündung mit BaO_2 und Mg-Band, wenn die Mischung $Al_2:B_2O_3$ vorliegt; für $Al_2:2B_2O_3$ ist schwache Rotglut erforderlich. Bei Anwendung von B_2O_3, das durch ein Sieb von 3600 Maschen ging, findet Rk. nur nach Erwärmen statt, für $Al_2:B_2O_3$ bei Mg-Zündung und 300°, für $Al_2:2B_2O_3$ nach längerem Erhitzen auf schwache Rotglut. Die Rk.-Prodd. lassen sich schwer isolieren, sodaß die Rk. weder zur Darst. von Bor noch von BCl_3 (aus $2AlCl_3 + B_2O_3$) geeignet ist. F. E. WESTON u. H. R. ELLIS (*Elektrochem. Z.* **16**, 44 u. 101; *C.-B.* **1909** II, 417 u. 965).

3. *Gegen Säuren und deren Anhydride.* — Zu S. 408, Z. 13 v. o. — Bildet mit SO_3 zwei Verbb.: B_2O_3,SO_3 und $B_2O_3,2SO_3$. [Näheres s. S. 878]. A. PICTET u. G. KARL (*Arch. phys. nat.* [4] **26**, (1908) 437; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 1114; *C.-B.* **1909** I, 341).

6. *Gegen Oxyde und Hydroxyde.* — Zu S. 411, Z. 28 v. u. — Vereinigt sich mit Na_2O_2 zu Natriumorthoborat. W. G. MIXTER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, 125; *C.-B.* **1908** II, 1670).

7. *Gegen Halogenide.* — Zu S. 411, Z. 9 v. u. — Rk. zwischen B_2O_3 und NaCl und ihre Verwendung zur technischen Darst. von Borax: M. G. LEVI u. S. CASTELLANI (*Gazz. chim. ital.* **40** I, 138; *C.-B.* **1910** I, 1560).

9. *Gegen Oxysalze.* — Zu S. 413, zweite Zeile. — Einw. auf Dichromate beim Schmelzen: L. WÖHLER u. W. BECKER (*Z. angew. Chem.* **21**, 1600; *C.-B.* **1908** II, 646).

10. *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 413, Z. 18 v. o. — Einw. auf Na und $H.CO_2Na$, siehe S. 872.

BOR, SAUERSTOFF UND WASSERSTOFF.

Borsäurehydrate.

C. $H_2B_4O_7$ *bzw.* $2B_2O_3,H_2O$. — Zu S. 414, Z. 18 v. o. — Bildet sich aus H_3BO_3 zwischen 138° und 140°. R. NASINI u. J. AGENO (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 485; *C.-B.* **1910** I, 84).

E. HBO_2 *bzw.* OB(OH) *bzw.* B_2O_3,H_2O. *Metaborsäure* (*Erstes Anhydrid der Borsäure*). — Zu S. 414, Z. 15 v. u. — Bildet sich aus H_3BO_3 zwischen 107° bis 108°. R. NASINI u. J. AGENO.

Zu S. 415, erste Zeile. — Mol.-Gew. gef. in Eisessig 38.3 (ber. 44). R. NASINI u. J. AGENO.

G. H_3BO_3 *bzw.* $B_2O_3,3H_2O$. *Orthoborsäure.* c) *Darstellung.* — Zu S. 417, Z. 4 v. u. — Darst. aus Ulexit: J. WINKLER (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1366; *C.-B.* **1907** II, 1814).

e) *Physikalische Eigenschaften.* 1. *Der kristallisierten Verbindung.* — *Neutralisationswärme.* — Zu S. 419, Z. 3 v. o. — Bei der Neutralisation mit NH_3: (11440 —37.8 t) cal. H. LUNDÉN (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 574; *C.-B.* **1908** I, 787).

Dissoziationswärme. — Zu S. 419, Z. 4 v. o. — bei 15°: — 3170 cal., bei 25°: — 3080 cal. H. LUNDÉN.

Zu S. 419, Z. 6 v. o. — Der kryohydratische Punkt liegt bei —0.76°. R. NASINI u. J. AGENO (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 483; *C.-B.* **1910** I, 84).

Zu S. 419, Z. 20 v. u. — *Mol.-Gew.* gef. 61.50 bis 65.86 (ber. 62). R. NASINI u. J. AGENO.

Zu S. 419, Z. 16 v. u. — Einw. auf die Polarisation von Fll.: G. MESLIN (*Compt. rend.* **148**, 1095; *C.-B.* **1909** I, 1960).

Verhalten beim Erhitzen. — Zu S. 419, Z. 9 v. u. — Liefert zwischen 107° und 108° HBO_2, zwischen 138° und 140° $H_2B_4O_7$. Andere Hydrate konnten nicht nachgewiesen werden. R. NASINI u. J. AGENO.

Verhalten beim Aufbewahren. — Zu S. 420, Z. 6 v. u. — Gibt bei 25° auch über 97%ig. H_2SO_4 kein W. ab. E. LÖWENSTEIN (*Z. anorg. Chem.* **63**, 69; *C.-B.* **1909** II, 954).

Löslichkeit. — Zu S. 421, Z. 3 v. o. — 100 g Lsg. enthalten nach R. NASINI u. J. AGENO bei t° x g H_3BO_3:

t°	0	12.2	21	31	40	50
x	2.59	3.69	4.90	6.44	8.02	10.35

t°	60	69.5	80	90	99.5
x	12.90	15.58	19.11	23.30	28.10

Zu S. 421, Z. 18 v. o. — Löslichkeitsbeeinflussung durch Chloride: W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **66**, 358; *C.-B.* **1910** I, 1953). — Gegenseitige Löslichkeitserhöhung in dem System: $H_3BO_3—H_2C_2O_4—H_2O$: W. HERZ (*Z. anorg. Chem.* **66**, 93; *C.-B.* **1910** I, 1862).

2. *Physikalische Eigenschaften der Lsg.* — Zu S. 424, letzte Zeile. — Aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg. des Natrium- und der des Ammoniumsalzes ber. sich bei:

t°:	15	25	40
$K\alpha \times 10^{10}$:	5.48	6.62	8.49

Beweglichkeit des Anions H_2BO_3':

bei	15°	25°	40°
	29.0	36.8	49.7

$\lambda\infty$ (für H_2BO_3') $= 18.5 + 0.6471\ t + 0.00328\ t^2$. H. LUNDÉN. S. a. E. OLIVERI-MANDALÀ (*Gazz. chim. ital.* **40** I, 102; *C.-B.* **1910** I, 1337). — Jonisationskonstante bei 18°: $H_2BO_3' + H^\cdot$: 1.7×10^{-9}. G. A. ABOTT u. W. C. BRAY (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 729; *C.-B.* **1909** II, 894). — Dissoziationskonstante: 6.4×10^{-10} (ber.). J. LUNDBERG (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 442; *C.-B.* **1910** I, 236). — Potential der Wasserstoffelektrode in Borsäure-Lsgg.: C. L. A. SCHMIDT u. C. P. FINGER (*J. Phys. Chem.* **12**, 406; *C.-B.* **1908** II, 1560).

Zu S. 425, Z. 29 v. o. — Statt „*Losung*" lies *Lösung*.

f) *Chemisches Verhalten.* 4. *Gegen Oxyde, Hydroxyde und Sulfide.* — Zu S. 427, Z. 8 v. o. — Gleichgewichte zwischen H_3BO_3 und Basen in Lsgg.: J. HENDERSON (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 954; *C.-B.* **1908** II, 1762).

5. *Gegen Salze.* — Zu S. 428, Z. 23 v. u. — Einfluß auf die Katalyse von N_2H_4,H_2SO_4: A. PURGOTTI u. L. ZANICHELLI (*Gazz. chim. ital.* **34** I, 57; *C.-B.* **1904** I, 986).

Zu S. 428, Z. 20 v. u. — Rk. zwischen H_3BO_3 und NaCl und ihre Verwendung zur technischen Darst. von Borax: M. G. LEVI u. S. CASTELLANI (*Gazz. chim. ital.* **40** I, 138; *C.-B.* **1910** I, 1560).

6. *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 429, Z. 21 v. u. — Gleichgewichte im System: $(CH_3CO)_2O-B_2O_3—H_2O$ bei 30°: M. DUKELSKI (*Z. anorg. Chem.* **62**, 118; *C.-B.* **1909** I, 1644). — Einw. auf Curcumin: E. SCHLUMBERGER (*Bull. soc. chim.* [2] **5**, 194; *Z. Chem.* [2] **2**, 238; *C.-B.* **1866**, 964; *J. B.* **1866**, 652); L. CLARKE u. C. L. JACKSON (*Am. Chem. J.* **39**, 696; *C.-B.* **1908** II, 512).

i) *Borate.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 430, Z. 25 v. o. — Statt „$H_4B_2O_7$“ lies: $H_2B_4O_7$.

β) *Darstellung.* — Zu S. 431, Z. 9 v. u. — 4. Elektrolytische Darst.: M. G. Levi u. S. Castellani (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 613; *C.-B.* **1909** I, 504).

δ) *Chemisches Verhalten.* 3. *Gegen Wasser.* — Zu S. 432, Z. 11 v. u. — S. a. A. Rosenstiehl (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 86; *C.-B.* **1908** I, 1356).

3. *Gegen Säuren und Salze.* — Zu S. 433, Z. 8 v. o. — Einw. auf Glasuren: J. D. Whitmer (*Trans. Am. Ceram. Soc.* **11**, 262; *Sprechsaal* **43**, 180; *C.-B.* **1910** I, 2144).

5. *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 433, Z. 13 v. o. — Werden durch Erhitzen mit Alkaliformiaten nicht reduziert. Vournasos (*Compt. rend.* **150**, 922; *C.-B.* **1910** I, 1953).

6. *Gegen Peroxyde und Perkarbonate* [letzteres einzufügen]. — Zu S. 433, Z. 16 v. o. — Ebenso verhalten sich Perkarbonate. Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler (*D. R.-P.* 193722 (1905); *C.-B.* **1908** I, 908).

k) *Physiologisches Verhalten der H_3BO_3 und der Borate.* — *Wirkung auf den tierischen Organismus.* — Zu S. 433, Z. 24 v. u. — L. Michaelis u. Th. A. Maass (*Biochem. Z.* **5**, 1; *C.-B.* **1907** II, 931); S. Yoshimoto (*Z. physiol. Chem.* **58**, 341; *C.-B.* **1909** I, 865).

Zu S. 433, Z. 16 v. u. — *Einfluß auf Enzymwirkungen:* H. Agulhon (*Compt. rend.* **148**, 1340; *C.-B.* **1909** II, 375). — *Paralysierender Einfluß auf die alkoh. Gährung:* M. Rosenblatt u. M. Rozenband (*Compt. rend.* **149**, 309; *C.-B.* **1909** II, 1363).

l) *Verwendung der H_3BO_3 und der Borate.* α) *Als Antiseptika.* Als Konservierungsmittel. — Zu S. 434, erste Zeile. — Forster (*Hyg. Rdsch.* **19**, 169; *C.-B.* **1909** I, 1032); H. Kühl (*Pharm. C.-H.* **50**, 559; *C.-B.* **1909** II, 737); H. Van der Waerden (*Pharm. Weekbl.* **47**, 626; *C.-B.* **1910** II, 331).

Zu S. 434, Z. 4 v. o. — Konservierende Wrkg. von Borsäure-Phenol auf chromiertes Hautpulver: J. Gordon Parker u. A. T. Hough (*Collegium* **1908**, 252; *C.-B.* **1908** II, 641).

γ) *In der Technik.* — Zu S. 434, Z. 22 v. u. — Als katalytischer Dünger. H. Agulhon (*Compt. rend.* **150**, 288; *C.-B.* **1910** I, 1168).

Auf S. 434 ist hinter Z. 22 v. u. einzufügen:

δ) *Der Perborate.* — Als Oxydationsmittel, Bleichmittel, Desinfektionsmittel usw. C. v. Girsewald (*D. R.-P.* 204279 (1907); *C.-B.* **1908** II, 1902). S. a. Chem. Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, A.-G. (*D. R.-P.* 218760 (1908); *C.-B.* **1910** I, 874). — Zur Anilinschwarzerzeugung. F. Erban (*Chem. Ztg.* **32**, 829; *C.-B.* **1908** II, 1214). — Zur Darst. von l. Stärke. Stolle u. Kopke (*D. R.-P.* 199753 (1906); 202229 (1907); *C.-B.* **1908** II, 551 u. 1478.) — Verf. zur Regelung der Abgabe von O aus Perboraten: L. Sarason (*D. R.-P.* 226090 (1908); *C.-B.* **1910** II, 1103).

m) *Nachweis, Bestimmung und Trennung der Borsäure und Borate.* d) *Nachweis.* — Auf S. 434 und 435 ist zu den hier angeführten Nummern zuzufügen. — 1. F. Henrich (*Z. prakt. Geol.* **15**, 253; *C.-B.* **1907** II, 1352); G. Bertrand u. H. Agulhon (*Bull. soc. chim.* [4] **7**, 90; *Ann. chim. anal. appl.* **15**, 45; *C.-B.* **1910** I, 1383). — 3. G. Bertrand u. H. Agulhon. — 4. F. Emich (*Ann.* **351**, 426; *C.-B.* **1907** I, 1071). — 6. K. Alpers (*Pharm. Ztg.* **54**, 376; *C.-B.* **1909** II, 64); E. Gauvry (*Ann. chim. anal. appl.* **15**, 14; *C.-B.* **1910** I, 865); W. v. Genersich (*Z. Unters. Nahr.-Genußm.* **16**, 209; *C.-B.* **1908** II, 1127); Fr. P. Lavalle (*Chem. Ztg.* **32**, 816; *C.-B.* **1908** II, 982); L. Mannich u. H. Priess (*Chem. Ztg.* **32**, 314; *C.-B.* **1908** I, 1574); H. Droop Richmond u. E. Holl Miller (*Analyst* **32**, (1907) 144; *C.-B.* **1908** I, 663).

β) *Bestimmung.* — 1. *Gravimetrische.* — Auf S. 435 u. 436 ist hinter folgenden Buchstaben zuzufügen. — γ) K. Arndt (*Chem. Ztg.* **33**, 725; *C.-B.* **1909** II, 559); G. Bertrand u. H. Agulhon (*Bull. soc. chim.* [4] **7**, 125; *C.-B.* **1910** I, 1641). — δ) W. v. Genersich; R. J. Manning u. W. R. Lang (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 397; **26**, (1907) 803; *C.-B.* **1906** II, 819; **1907** II, 1190).

Auf S. 436 ist hinter Z. 20 v. o. anzufügen:

ε) Durch Verflüchtigung im CCl_4-CH_3OH-Strome. P. Jannasch u. H. F. Harwood (*J. prakt. Chem.* [2] **80**, 134; *C.-B.* **1909** II, 1376). — ζ) In unl. Gesteinen: E. T. Wherry u. W. H. Chapin (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1687; *C.-B.* **1909** I, 574).

2. *Titrimetrische Bestimmung.* — Zu S. 436, Z. 27 v. u. — G. BERTRAND u. H. AGULHON; AD. GRÜN u. F. BOCKISCH (*Ber.* **41**, 3465; *C.-B.* **1908** II, 1717); K. ALPERS; FR. TRETZEL (*Pharm. Ztg.* **54**, 386; *C.-B.* **1909** II, 65); R. MANDELBAUM (*Z. anorg. Chem.* **62**, 364; *C.-B.* **1909** II, 384); J. FROMME (*Miner. Mitt.* [2] **28**, (1909) 329; *C.-B.* **1910** I, 201).

γ) *Kritische Studien über die Bestimmung.* — Zu S. 436, Z. 21 v. u. — H. COPAUX u. G. BOITEAU (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 217; *C.-B.* **1909** I, 1351).

BOR UND STICKSTOFF.

A. *Bornitrid.* BN. a) *Bildung.* — Zu S. 437, Z. 8 v. u. — 8. Beim Erhitzen des Rk.-Prod. von NH_3 und BBr_3 [s. S. 441 u. unten bei B.]. A. STOCK u. W. HOLLE (*Ber.* **41**, 2096; *C.-B.* **1908** II, 286).

b) *Darstellung.* — Zu S. 438, Z. 23 v. o. — Das Verf. ist so umständlich, daß nur sehr kleine Mengen von BN danach zu erhalten sind. A. STOCK u. W. HOLLE.

Zu S. 438, Z. 18 v. u. — 7. Man läßt BBr_3 in einen Überschuß von fl. NH_3 [Apparat s. Original] tropfen, sodaß in der Minute ungefähr 20 Tropfen einfallen, läßt nach dem Verbrauche das NH_3 langsam abdunsten und erhitzt die hinterbleibende weiße M. im Porzellanrohr unter Überleiten von trockenem NH_3 ganz allmählich auf 750°. Hierbei sublimiert NH_4Br fort, und BN bleibt in ber. Ausbeute zurück. A. STOCK u. W. HOLLE. — 8. Man reduziert B_2O_3 in Ggw. von N durch C (Ausbeute gering) oder besser C und Fe. Kann durch Erhitzen von B_2O_3 in einem Gemische von H und N nicht erhalten werden. N. WHITEHOUSE (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 738; *C.-B.* **1907** II, 1560).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 439, Z. 4 v. o. — Sendet negativelektrische Teilchen aus. A. REMELÉ (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) **804**; *C.-B.* **1909** I, 123).

d) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 439, Z. 16 v. o. — Reagiert (nach (7) dargestellt) mit W. nur langsam, löst sich aber bei fortgesetztem Kochen mit W. in einigen Tagen vollständig auf. A. STOCK u. W. HOLLE.

Zu S. 439, Z. 24 v. o. — Wird von trockenem HCl auch bei 1470° nicht angegriffen. N. WHITEHOUSE.

Zu S. 440, zweite Zeile. — Liefert beim Erhitzen mit $H.CO_2Na$ amorphes Bor und ein Gasgemisch aus H, NH_3 und Borwasserstoff. VOURNASOS (*Compt. rend.* **150**, 922; *C.-B.* **1910** I, 1953).

Auf S. 440 ist hinter Z. 8 v. o. einzufügen:

		A. STOCK u. W. HOLLE				
B	44.0				43.2	43.1
N	56.0	55.4	55.4	55.6		
BN	100.0					

B. $B_2(NH)_3$. *Borimid.* — Zu S. 440, Z. 22 v. u. — Bei der Einw. von gasförmigem NH_3 ist eine vollständige Rk. nicht zu erreichen. Die entstehenden festen Massen schließen trotz kräftigen Rührens unverändertes BBr_3 ein, das durch seine große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit die Weiterverarbeitung des Materials erschwert. Man läßt BBr_3 in überschüssiges fl. NH_3 eintropfen. [Apparat s. Original.] A. STOCK u. W. HOLLE.

E. *Ammoniumborate.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 441, Z. 28 v. u. — In äquimolekularen Lsgg. von H_3BO_3 und NH_4OH ist nur ein Ammoniumborat, $(NH_4)H_2BO_3$, vorhanden. H. LUNDÉN (*J. Chim. Phys.* **5**, (1907) 574; *C.-B.* **1908** I. 787).

i) $(NH_4)_2O,4B_2O_3,6H_2O$ *oder* $(NH_4)_2O,5B_2O_3,8H_2O$. — Zu S. 442, Z. 9 v. u. — Bei der Gleichstromelektrolyse tritt anodisch NH_4NO_3 auf. FR. FICHTER u. H. KAPPELER (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 937; *C.-B.* **1910** I, 237).

BOR UND SCHWEFEL.

A. *Borsulfide.* — b) B_2S_3. α) *Bildung.* — Zu S. 444, Z. 12 v. u. — J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 127; *C.-B.* **1908** II, 927).

β) *Darstellung.* — Zu S. 445, Z. 26 v. o. — Um Kristalle zu erhalten, ist nur ein mäßiger Gasstrom anzuwenden. Während anfangs der Prozeß zwischen 300° bis 400° am regsten verläuft, läßt die B. des B_2S_3 nach einiger Zeit wieder nach. Steigert man Temp. und Schnelligkeit des H_2S um ein geringes, so setzt der Prozeß nochmals mit ursprünglicher Stärke ein. Da sich B_2S_3 im H_2S verflüchtigen läßt, kann man es aus den nebenbei entstehenden glasigen und amorphen Beschlägen durch vorsichtiges Erhitzen kristallisiert erhalten. Wird der Prozeß so lange fortgesetzt, bis das Ferroborid keine nachweisbaren Mengen von B_2S_3 mehr liefert, so erhält man einen aus Fe, Bor und S bestehenden Rückstand, der bei schneller verlaufenden Synthesen manchmal fest zusammengebacken ist. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **66**, 362; *C.-B.* **1910** I, 2064).

Zu S. 445, Z. 29 v. o. — Die Hauptausbeute aus Ferroborid ist in 1 bis 2 Stunden zu erhalten, bei Manganborid dauert die B. von B_2S_3, wenn auch schwächer, viele Stunden an, und die quantitative Ausbeute gestaltet sich daher nicht günstig. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 127; *C.-B.* **1908** II, 927). — Bei der Temp. des schm. Zn beginnt die Rk., bei der des schm. Sb tritt sie kräftig ein. Der Prozeß verläuft in den ersten 30 bis 40 Minuten am regsten, doch hält die B. von B_2S_3 viele Stunden an. Der Rückstand enthält S, Mn und Bor. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **66**, 364; *C.-B.* **1910** I, 2064).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 446, erste Zeile. — Die Kristalle zeigen Doppelbrechung mit gerader Auslöschung; verbogene oder verwitterte löschen auch schief aus. Der Brechungsexponent ist wenig verschieden von dem des Mandelöls. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 128; *C.-B.* **1908** II, 927). — Tritt in drei Modifikationen: als amorph weiße undurchsichtige, ferner glasige durchsichtige und kristallisierte auf. Amorphes oder krist. B_2S_3 schm. beim Erhitzen in H_2S, entbindet Gasperlen, gibt zur B. neuer krist. Massen in einiger Entfernung von der Erhitzungsstelle Anlaß, abgekühlt erhärtet aber die Schmelze zu glasigem B_2S_3. Die seidenglänzenden, stark nach H_2S riechenden Nadeln sind u. Mk. farblos und enthalten zahlreiche Gaseinschlüsse von rundlicher Form; diese hellen sich in Mandelöl auf. Zeigt den Habitus lang gestreckter, teilweise verzerrt und verbogen erscheinender Nadeln. Geringste Elastizität in der Längsrichtung der Kristalle. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **66**, 365; *C.-B.* **1910** I, 2064).

Zu S. 446, Z. 2 v. o. — Entwickelt an der Luft H_2S und wird vorerst beständig leichter (Gewichtsverlust gef. nach 1, 3, 6, 24, 48, 96, 120 bzw. 148 Stunden: 2.5, 4.2, 6.1, 8.9, 11.4, 11.7, 12.04 bzw. 11.73 %), bis regelmäßige Schwankungen im Gew. auftreten. Ist beim Aufbewahren in gut verschlossenen, mit trockenem H_2S gefüllten Flaschen im Dunkeln weniger starken Veränderungen unterworfen. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 128; **66**, 366; *C.-B.* **1908** II, 927; **1910** I, 2064). Amorphes und krist. B_2S_3 ist gegen feuchte Luft äußerst empfindlich; die Kriställchen ändern sich unter Deformation und verwittern unter Entw. von H_2S allmählich unter Beibehaltung ihrer äußeren Kristallgestalt zu H_3BO_3. Die glasige Modifikation ist gegen Verwitterung widerstandsfähiger. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **66**, 365; *C.-B.* **1910** I, 2064).

Zu S. 446, Z. 12 v. o. — Unl. in CS_2, doch können an den Stücken Deformationen wahrgenommen werden. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 128; *C.-B.* **1908** II, 927). Mit zunehmender Temp. scheint es gegen CS_2 weniger widerstandsfähig zu sein. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **66**, 366; *C.-B.* **1910** I, 2064).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 446, Z. 12 v. u. — Nicht nur W., sondern auch A. und Laugen zers., übersättigte Laugen noch nahezu explosiv. Ae. zers. nur träge, Glycerin langsam unter Verfärbung des Lösungsmittels und Entw. von H_2S. Durch H_2SO_4 wird unter Erwärmung ein Gemenge von H_2S und SO_2 entwickelt. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 128; **66**, 366; *C.-B.* **1908** II, 927; **1910** I, 2064).

Auf S. 446 ist hinter Z. 9 v. u. einzufügen:

Gef. 16.29 % Bor, 80.04 S, 2.78 mechanischer Einschluß. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 128; *C.-B.* **1908** II, 927). — Gef. 16.38 % Bor, 80.13 S, 2.01 Einschluß, 1.48 O bzw. OH (ber. 18.48, 81.82). Enthält also wahrscheinlich etwas H_2S addiert. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **66**, 368; *C.-B.* **1910** I, 2064).

B. *Borsulfosäuren.* a) B_2S_3,H_2S *bzw.* BS(SH). *Sulfometaborsäure.* — Zu S. 447, Z. 25 v. u. — S. a. J. HOFFMANN (*Z. anorg. Chem.* **59**, 128; **66**, 364; *C.-B.* **1908** II, 927; **1910** I, 2064).

C. B_2O_3,SO_3(?). — Zu S. 447, Z. 10 v. u. — Hier „(?)" streichen.

Zu S. 447, Z. 6 v. u. — Bei sechsstündigem Erhitzen von B_2O_3 mit überschüssigem SO_3 im geschlossenen Rohre auf 115° bis 120°. Man vertreibt den Überschuß des SO_3 durch vierstündiges Erhitzen des geöffneten Rohres in einem Ölbad, in dem es bis zur Spitze eintaucht, auf 75° bis 80°. — Weiß, amorph, leicht und locker. Zerfließlich, raucht jedoch nicht an der Luft. — Hat keinen F.; zers. sich über 100° im offenen Gefäße und verliert allmählich das gesamte SO_3. — Ll. in k. W. zu einem Gemisch von H_3BO_3 und H_2SO_4. — Reagiert mit Alkoholen unter bedeutender Erwärmung und B. von Borsäureester. — Ist als B_2O_3,SO_3 oder $SO_2(OBO)_2$ zu formulieren. — Gef. 53.24 % SO_3 (ber. 53.35). A. PICTET u. G. KARL (*Arch. phys. nat.* [4] **26**, (1908) 437; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 1114; *C.-B.* **1909** I, 341).

Auf S. 447 ist hinter Z. 4 v. u. einzufügen:

C¹. $B_2O_3,2SO_3$. — Bei sechsstündigem Erhitzen von B_2O_3 mit überschüssigem SO_3 im geschlossenen Rohre auf 230°. Weiterbehandlung wie bei Verb. C. — Zeigt dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften wie C. — Z. B. $B_2O_3,2SO_3 + 2C_2H_5.OH = 2B(OC_2H_5)_2 + 2H_2SO_4 + H_2O$. — Ist als $B_2O_3,2SO_3$ oder als $OB.O.SO_2.O.SO_2.O.BO$ zu formulieren. — Gef. 69.67 % SO_3 (ber. 69.58). A. PICTET u. G. KARL.

BOR UND FLUOR.

B. *Borfluorwasserstoffe.* a) BFl_3,HFl *bzw.* $HBFl_4$. — Zu S. 452, Z. 8 v. o. — Hier anfügen: BERZELIUS. Man trägt in 40 bis 50%ig. HFl etwas mehr als die ber. Menge H_3BO_3 unter Eiskühlung in kleinen Anteilen ein. Die Rk. geht unter Wärmeentwicklung vor sich, die so stark werden kann, daß die Paraffinbekleidung des Glasballons, in dem sich das Gemisch befindet, schm. Erhalten wird eine Borfluorwasserstoffsäure von $D.^{15}$ 1.302. Enthält Spuren von organischer Substanz, von As, Fe, Ca, Na, beträchtliche Mengen von H_2SO_4, H_2SiFl_6 und unter Umständen überschüssige HFl. Von dieser Säure wird $PbCO_3$ nicht ohne Rückstand gel. Zur Reinigung wird sie mit $PbCO_3$ versetzt, filtriert, das Filtrat durch H_2S zers. und dann nach dem Filtrieren der H_2S durch einen kräftigen Luftstrom ausgetrieben. Diese reine Säure löst $PbCO_3$ ohne Trübung. FR. FISCHER u. K. THIELE (*Z. anorg. Chem.* **67**, 304; *C.-B.* **1910** II, 943).

BOR UND CHLOR.

A. *Bortrichlorid.* BCl_3. a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 458, Z. 22 v. o. — 12) Mit wahrscheinlich einem sehr flüchtigen Eisenborchlorid verunreinigtes BCl_3 bildet sich beim Glühen von Ferroborid im Cl-Strome als Nebenprod. in Form einer farblosen bis schwach gelblichen Fl., die bei 24° bis 28° abdestilliert und dann eine stark lichtbrechende, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Fl. liefert, die Hg unter Schwarzfärbung angreift, in W. gegossen sich explosiv zers., mit wenig W. einen weißen Nd. gibt, der beim Glühen in H amorphes Bor hinterläßt, mit viel W. glatt in H_3BO_3 und HCl zerfällt und durch NH_3-Gas einen weißen kristallinischen Nd. bildet, der sich beim Lösen in W. unter B. von Borat zers. J. Hoffmann (*Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 2545; *C.-B.* **1909** I, 507; *Z. anorg. Chem.* **66**, 380; *C.-B.* **1910** I, 2064).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Z. S. 458, Z. 9 v. u. — Kp. 18°. A. Stock u. W. Holle (*Ber.* **41**, 2096; *C.-B.* **1908** II, 286).

d) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 459, Z. 9 v. o. — Reines BCl_3 wird durch H unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen nicht reduziert, indessen besitzt dieses Gasgemisch eine derartig starke elektrische Leitfähigkeit, daß, wenn die Anordnung des Apparats es zuläßt, cm lange Funken mit kreischendem Geräusch überspringen, unter derem Einfluß die Reduktion zu amorphem Bor erfolgt. A. Besson u. L. Fournier (*Compt. rend.* **150**, 872; *C.-B.* **1910** I, 1953). — Die Zers. des mit H gemischten BCl_3 bei Ggw. von Kohle beginnt bei 1500° unter Abscheidung von Bor; bei 1450° beginnt die B. von Borkarbid. J. N. Pring u. W. Fielding (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1524).

Zu S. 460, Z. 26 v. u. — Einw. von Organomagnesium-Verbb.: W. Strecker (*Ber.* **43**, 1131; *C.-B.* **1910** I, 1875).

BOR UND BROM.

A. BB_3. *Bortribromid.* a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 463, Z. 4 v. u. — S. a. A. Stock u. W. Holle (*Ber.* **41**, 2096; *C.-B.* **1908** II, 286).

b) *Reinigung.* — Zu S. 464, Z. 19 v. o. — Bei der Dest. ist Obacht zu geben, da sich $HgBr_2$ mit den letzten Anteilen des BBr_3 verflüchtigt. H. E. Cocksedge (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 270; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 2177; *C.-B.* **1909** I, 843). S. a. A. Stock u. W. Holle.

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 464, Z. 24 v. o. — Kp. 90°. A. Stock u. W. Holle.

d) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 465, Z. 4 v. o. — Reagiert mit AgSCN unter B. von $B(SCN)_3$ [s. S. 815]. H. E. Cocksedge.

Auf S. 465 ist hinter Z. 11 v. o. einzufügen:

Gef. (im Mittel) 4.6 % B, 95.6 Br (ber. 4.4, 95.6). A. Stock u. W. Holle.

A. Gutbier.

KOHLENSTOFF.

B. Vorkommen. I. *Als Graphit.* — Auf S. 474 u. 475 an den entsprechenden Stellen einfügen. — Mugrau (Böhmen), J. BREITSCHOPF (*Österr. Z. Berg-Hüttenw.* **58**, 131, 153 u. 167; *C.-B.* **1910** I, 1547). — Schwarzbach (Böhmen), J. BREITSCHOPF. — Stuben, J. BREITSCHOPF. — Vgl. a. noch G. KASSNER (*Ap. Ztg.* **24**, 561; *C.-B.* **1909** II, 1373); G. TSCHERNIK (*Verh. russ. miner. Ges.* **45**, 425; *Z. Kryst.* **47**, 291; *C.-B.* **1910** I, 1174); O. STUTZER (*Z. prakt. Geol.* **18**, 10; *C.-B.* **1910** I, 1177); F. CIRKEL (*Graphite, its properties, occurrence, refinning and uses, Ottawa,* **1907**).

II. *Als Diamant.* — Auf S. 475 und 476 an den betreffenden Stellen einfügen. — Arcansas, G. F. KUNZ u. H. S. WASHINGTON (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **39**, 169; *Z. Kryst.* **48**, 121; *C.-B.* **1910** II, 907). – Lüderitzbucht und Lüderitzland, H. MERENSKY (*Z. prakt. Geol.* **17**, 122; *C.-B.* **1909** I, 1778); E. KAISER (*C.-B. Miner.* **1909**, 235; *C.-B.* **1909** I, 1829). — Vgl. a. noch R. BECK (*Z. d. Geol. Ges.* **59**, (1909) 275; *N. Jahrb. Miner.* **1909** II, 237; *C.-B.* **1910** I, 297).

Zu S. 477, Z. 21 v. u. — Vorkommen von diamantführenden Granatpyroxenknollen: G. S. CORSTORPHINE (*Trans. Geol. Soc. South Africa* **10**, (1908) 65; *N. Jahrb. Miner.* **1908** II, 154; *C.-B.* **1909** I, 313).

C. Modifikationen des Kohlenstoffs. — Zu S. 478, Z. 27 v. o. — Es bleibt immer unentschieden, ob diese kohligen Substanzen untereinander identisch sind, und ob sie Graphit, amorpher C oder ein Gemisch von beiden sind. G. B. TRENER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1906**, 405; *Z. Krist.* **46**, (1909) 124; *C.-B.* **1909** I, 786).

Zu S. 478, Z. 16 v. u. — Da Graphit und Graphitit chemisch und physikalisch identisch sind, so entspricht der Name Graphitit keinem chemischen Begriffe. G. B. TRENER.

D. Bildung und Darstellung der verschiedenen Modifikationen. I. Amorpher Kohlenstoff. 3. *Durch Verbrennen oder elektrische Zerlegung von Naturgas, Kohlenwasserstoffen, Ölen usw.* — Zu S. 480, Z. 18 v. u. — Mit anderen Kohlenwasserstoffen läßt sich das Verf. nur dann ausführen, wenn man ihre Gemenge mit CO oder CO_2, die sich nicht bei gewöhnlicher Temp. zur Explosion bringen lassen, vor der Entzündung vorwärmt. Zur Verstärkung der Explosionswirkung mischt man O oder Luft zu. M. GOLLMERT (*D. R.-P.* 212202 (1907); *C.-B.* **1909** II, 485).

Zu S. 481, Z. 15 v. o. — S. a. J. MACHTOLF, K. BOSCH, FR. CLOSS, G. u. TH. BOEHM (*D. R.-P.* 207520 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1290). — Um die B. der teerartigen Rückstände zu vermeiden und die Rußausbeute zu erhöhen, wird das Ausgangsmaterial (Gasöl, Petroleumrückstände, Benzol, Terpentin usw.) direkt in dem Spaltapparate zers. J. MACHTOLF, K. BOSCH, FR. CLOSS, TH. u. G. BOEHM (*D. R.-P.* 212345 (1908); *C.-B.* **1909** II, 776). — Die Kohlenwasserstoffe werden dem Spaltbehälter kontinuierlich und ohne besondere Wärmezufuhr zugeführt und der Spaltbehälter ständig unter solchem Drucke gehalten, daß die Kohlenwasserstoffe schon bei ihrem Eintritt zerfallen und an einem durch die aufeinanderfolgenden Explosionen glühend gehaltenen Metalldraht ununterbrochen zers. werden. Auf diese Weise wird hoher Enddruck bei den Explosionen vermieden, ebenso der periodische Betrieb und die Abkühlung nach der jedesmaligen Explosion. A. WEGELIN, A.-G. FÜR RUSSFABRIKATION UND CHEM. INDUSTRIE (*D. R.-P.* 223416 (1909); *C.-B.* **1910** II, 353).

Zu S. 481, Z. 18 v. o. — Verbesserung der Rußausbeute aus Steinkohlenteer, Steinkohlenteerpech und ähnlichen Stoffen: RÜTGERSWERKE A.-G. (*D. R.-P.* 208600 (1908); *C.-B.* **1909** I, 1370). — Gewinnung von reinem C bei der Reinigung von Teer, Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen durch Extraktion mit Lösungsmitteln: CHEM. FABRIK LINDENHOF, C. WEYL & Co., A.-G. (*D. R.-P.* 213507 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1101). — Darst. stark absorptionsfähiger Kohle aus fein verteilter, noch nicht destillierter erdiger Braunkohle: R. GOLDSTEIN (*D. R.-P.* 213828 (1907); *C.-B.* **1909** II, 1509).

Auf S. 482 ist hinter Zeile 20 v. o. einzufügen:

9. Darst. von Holzkohle als Vorlesungsversuch: VON HEYGENDORFF (*Chem. Ztg.* **34**, 708; *C.-B.* **1910** II, 437).

II. Graphit. a) *Bildung und Darstellung.* β) *Künstlicher.* — Zu S. 483, Z. 4 v. o. — Bor vermag oberhalb 2000° Kohle katalytisch in Graphit umzuwandeln. J. N. PRING u. W. FIELDING (*J. Chem. Soc.* **95**, 1497; *C.-B.* **1909** II, 1525).

Zu S. 483, Z. 19 v. o. — Bei der Einw. des selbsttönenden Lichtbogens auf Kohlenstaub aus krist. Zucker. M. LA ROSA (*Ann. Phys.* [4] **30**, 369; *C.-B.* **1909** II, 1832).

Zu S. 483, Z. 16 v. u. — Abscheidung von Graphit in dem unter Druck erhitzten weißen Gußeisen: G. CHARPY (*Compt. rend.* **148**, 1767; *C.-B.* **1909** I, 567).

Zu S. 485, Z. 7 v. u. — 18. Bei Einw. von Mg-Pulver auf die Karbonate des Mg, Ca, Ba, Sr, Cd und NH_4, sowie bei der Einw. von Mg auf CO_2 werden neben amorphem C immer beträchtliche Mengen Graphit gebildet. Vermutlich entsteht zuerst amorpher C, der dann unter dem Einfluß der großen Hitze teilweise in Graphit übergeht. H. RUSSEL ELLIS (*Chem. N.* **98**, (1908) 309; *C.-B.* **1909** I, 343).

δ) *Kolloider Graphit.* — Zu S. 486, Z. 15 v. u. — 3. Entflockter Graphit wird als wss. Paste mit Öl innig durchmischt. Dabei wird das W. durch das Öl verdrängt. Die Operation kann durch Zusatz von bereits fertiger Ölpaste etwas abgekürzt werden. E. G. ACHESON (*D. R.-P.* 218218 (1907); *C.-B.* **1910** I, 705).

b) *Reinigung.* 1. *In der Technik.* — Zu S. 487, Z. 8 v. u. — Ausscheidung aus einem Gemenge körniger und erdiger Mineralien: H. PUTZ (*D. R.-P.* 204594 (1906); *C.-B.* **1909** I, 111). — Nasse Aufbereitung von blättrigem Graphit: H. PUTZ (*D. R.-P.* 220527 (1907); *C.-B.* **1910** I, 1470).

III. Diamant. a) *Natürlicher.* γ) *Ansichten über die natürliche Bildung.* — Zu S. 492, Z. 26 v. o. — Ursprung der Seifendiamanten im Gebiete des Vaalflusses: H. MERENSKY (*Trans. Geol. Soc. South Africa* **10**, 107; *Z. Kryst.* **46**, 618; *C.-B.* **1909** II, 1771).

Zu S. 492, Z. 35 v. o. — R. BECK (*Z. d. Geol. Ges.* **59**, (1909) 275; *N. Jahrb. Miner.* **1909** II, 237; *C.-B.* **1910** I, 297).

b) *Künstlicher. Bildung und Darstellung.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 492, Z. 6 v. u. — Nach R. THRELFALL einfügen: Wahrscheinlicher ist es, daß man die Wrkg. irgendwelcher Kolloidatoren ausschalten muß, um C zur Kristallisation zu bringen. R. ED. LIESEGANG (*Z. Chem. Ind. Koll.* **3**, (1908) 305; *C.-B.* **1909** I, 616).

γ) *Neuere Versuche.* 2. *Durch Auflösen von C in geschmolzenen Metallen.* — Zu S. 494, Z. 16 v. u. — Erklärung für die Entstehung von Diamanten bei MOISSANS Verff.: W. STAEDEL (*Ap. Ztg.* **23**, (1908) 854 u. 865; *C.-B.* **1909** I, 503).

Auf S. 497 ist hinter Z. 11 v. u. einzufügen:

5ª. Man erhitzt Zuckerkohle im selbsttönenden Bogen. LA ROSA (*Compt. rend.* **148**, 616; *C.-B.* **1909** I, 1377). Um die Kohle bei niedriger Temp. zu erhalten, verwendet man stark kondensierte Funken. Man erreicht dadurch, daß die von der Entladung betroffenen Teilchen auf die zum Schmelzen nötige Temp. gebracht werden, dann sich aber schnell auf gewöhnliche Temp. abkühlen. Die erhaltene M. wird in $CHBr_3$ suspendiert, um die schwereren Teilchen zu trennen. Diese

werden nach Auswaschen mit A. und Ae. längere Zeit mit konz. H_2SO_4 und dann mit Königswasser, darauf nach weiterem Auswaschen einige Zeit in einem Pt-Schälchen mit HFl gekocht. Man sammelt von den Teilchen nur die, welche in $CHBr_3$ untersinken. LA ROSA (*Ann. Phys.* [4] **30**, 369; *C.-B.* **1909** II, 1832). Vgl. a. LA ROSA (*Trans. Faraday Soc.* **5**, (1910) 288).

E. Spektrum. — Zu S. 498, letzte Zeile. — LA ROSA (*Atti dei Linc.* [5] **17** I, 200; *C.-B.* **1908** I, 1517); H. KONEN u. H. FINGER (*Z. Elektrochem.* **15**, 165; *C.-B.* **1909** I, 1459); A. DE GRAMONT u. M. DRECQ (*Compt. rend.* **150**, 1235; *C.-B.* **1910** II, 185).

F. Andere physikalische Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen. I. Amorpher Kohlenstoff. a) *Natürlicher und künstlicher.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 499, Z. 26 v. o. — S. a. O. ASCHAN (*Chem. Ztg.* **33**, 561; *C.-B.* **1909** II, 389).

β) *Spezifisches Gewicht.* — Zu S. 499, Z. 4 v. u. — C. J. T. HANSSEN (*Chem. N.* **99**, 229; *C.-B.* **1909** I, 1918). — Die D. von Ruß, Zuckerkohle, Holzkohle und Glühlampenfäden, nachdem diese bei heller Rotglut mit Cl behandelt und darauf abwechselnd einem starken Drucke und der Luftleere ausgesetzt worden sind, liegt sämtlich zwischen 1.70 und 1.80. Es existiert also nur eine einzige D. des amorphen C von ungefähr 1.8; die niedrigeren Werte sind durch Gaseinschlüsse hervorgerufen worden. H. LE CHATELIER u. WOLOGDINE (*Compt. rend.* **148**, 1715; *C.-B.* **1909** II, 501).

γ) *Ausdehnungskoeffizient und Volumen.* — *Atomvolumen.* — Zu S. 500, Z. 13 v. o. — Nach TH. W. RICHARDS einfügen: *Z. physik. Chem.* **61**, 100; *C.-B.* **1908** I, 2003.

δ) *Optisches.* — Zu S. 500, Z. 24 v. u. — 6. *Strahlungskonstante* α bei 1700° 5.2, bei 1500° 5.7, bei 1200° 6.5. W. W. COBLENTZ (*Bull. Bur. Stand.* **5**, (1909) 362). — Emission und Absorption des Kohlenlichtbogens: M. ROSENMÜLLER (*Ann. Phys* [4] **29**, 355; *C.-B.* **1909** II, 173).

ε) *Thermisches.* 2. *Spez. Wärme.* — Zu S. 500, Z. 6 v. u. — 0.0959. TH. W. RICHARDS u. FR. GR. JACKSON (*Z. physik. Chem.* **70**, 414; *C.-B.* **1910** I, 1328).

3. *Atomwärme.* — Zu S. 501, Z. 2 v. o. — 1.15. TH. W. RICHARDS u. FR. GR. JACKSON.

ζ) *Magnetisches und elektrisches Verhalten.* — Zu S. 501, Z. 20 v. u. — Von H und Fe freie Zuckerkohle ist diamagnetisch. Die spez. Empfindlichkeit beträgt -5.2×10^{-7}. Sechsstündiges Erhitzen in der Luftleere auf helle Rotglut beeinflußt diese Eigenschaften nicht merklich. P. PASCAL (*Compt. rend.* **149**, 342; *C.-B.* **1909** II, 1297). — Thermomagnetische Eigenschaften: K. HONDA (*Ann. Phys.* [4] **32**, 1027; *C.-B.* **1910** II, 857).

Zu S. 502, Z. 21 v. o. — Entladung der Elektrizität an glühenden Kohlen: J. A. POLLOCK u. A. B. B. RANCLAUD (*Phil Mag.* [6] **17**, 366; *C.-B.* **1909** I, 1140). Diskontinuität des Potentials an der Oberfläche glühender Kohlen: J. A. POLLOCK, A. B. B. RANCLAUD u. E. P. NORMAN (*Phil. Mag.* [6] **18**, 229; *C.-B.* **1909** II, 1193).

η) *Verhalten beim Erhitzen.* — Wahrscheinliches Schmelzen des C im selbsttönenden Lichtbogen und im Funken: LA ROSA (*Compt. rend.* **148**, (1909) 475; *Ann. Phys.* [4] **30**, (1909) 369; *Gazz. chim. ital.* **39**, (1910) II, 468; *Trans. Faraday Soc.* **5**, (1910) 288; *C.-B.* **1909** I, 1221; II, 1831; **1910** I, 1206). S. a. S. 881.

ϑ) *Absorptionsfähigkeit.* — Zu S. 504, Z. 23 v. o. — Nach JAMES DEWAR anfügen: *Chem. N.* **97**, 16; *C.-B.* **1908** I, 706.

Zu S. 504, Z. 26 v. o. — Nach H. FREUNDLICH anfügen: *Z. Chem. Ind. Koll.* **3**, (1908) 212; *C.-B.* **1909** I, 245.

Zu S. 504, Z. 28 v. o. — M. BÖTTCHER (*Sprechsaal* **42**, 117, 133, 153, 168, 186, 199, 217, 233 u. 252; *C.-B.* **1909** I, 2031); G. DREYER u. J. SHOLTO C. DOUGLAS (*Proc. Roy. Soc.* [B] **82**, 168; *C.-B.* **1910** I, 1269).

Zu S. 504, Z. 24 v. u. — Nach S. G. HEDIN einfügen: J. W. MCBAIN (*Phil. Mag.* [6] **18**, (1909) 916; *Z. physik. Chem.* **68**, (1909) 471; *C.-B.* **1910** I, 402); J. F. HOMFRAY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, 99; *Z. physik. Chem.* **74**, 129; *C.-B.* **1910** II, 1019).

Zu S. 504, Z. 24 v. u. — Hier einfügen: *Von Emanation:* R. W. BOYLE (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 484; *C.-B.* **1909** I, 347); A. RITZEL (*Z. physik. Chem.* **67**, 724; *C.-B.* **1909** II, 1911).

Von Salzen. — Zu S. 504, Z. 16 v. u. — S. BRUSSOW (*Z. Chem. Ind. Koll.* **5**, 137; *C.-B.* **1909** II, 1207); H. MORAWITZ (*Kolloidchem. Beihefte* **1**, 301; *C.-B.* **1910** II, 358).

Von organischen Stoffen. — Zu S. 504, Z. 9 v. u. — L. HERMANN (*Arch. Physiol.* **26**, 442; *J. B.* **1881**, 1049); A. BOGOJAWLENSKY u. V. HUMNICKI (*Z. angew. Chem.* **21**, 1639; *C.-B.* **1908** II, 1137); L. MICHAELIS u. P. RONA (*Biochem. Z.* **15**, (1908) 196; *C.-B.* **1909** I, 616); P. RONA u. L. MICHAELIS (*Biochem. Z.* **16**, 489; *C.-B.* **1909** I, 1376); R. O. HERZOG (*Z. physiol. Chem.* **60**, 79; *C.-B.* **1909** II, 13); J. MATWIN (*J. Gasbel.* **52**, 602; *C.-B.* **1909** II, 879); A. REYCHLER (*J. Chim. Phys.* **7**, (1909) 497; *C.-B.* **1910** I, 321 u. 788).

Entfärbende Kraft verschiedener amorpher Kohlen. — Zu S. 505, Z. 14 v. o. — L. PELET-JOLIVET u. C. MAZZOLI (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, (1909) 1011; *C.-B.* **1910** I, 3); A. BRUNO u. P. TURQUAND D'AUZAY (*Ann. falsif.* **2**, (1909) 404; *C.-B.* **1910** I, 1303).

II. Graphit. a) *Natürlicher und künstlicher.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 505, Z. 8 v. u. — Acetylenschwarz und Retortenkohle enthalten mehr oder weniger große Mengen von Graphit. H. LE CHATELIER u. WOLOGDINE (*Compt. rend.* **148**, 1715; *C.-B.* **1909** II, 501).

γ) *Spezifisches Gewicht.* — Zu S. 508, Z. 27 v. u. — D^t_4 nach E. COHEN u. J. OLIE JR. (*Versl. Akad. Amsterdam* **18**, (1909) 377; *Z. physik. Chem.* **71**, (1910) 385; *C.-B.* **1910** I, 1088):

t⁰	—163.6	—163.2	—163.5	—38.0	—37.75	+18
D	2.223	2.224	2.222	2.217	2.217	2.216.

ε) *Thermisches.* — Auf S. 509, hinter Z. 23 v. o. einzufügen:

6. *Wärmeleitfähigkeit.* — S. WOLOGDINE (*Sprechsaal* **42**, 611; *C.-B.* **1909** II, 2099)

η) *Magnetisches und elektrisches Verhalten.* — Zu S. 509, Z. 16 v. u. — Thermokraft von Graphit gegen Cu $+ 5.3 \times 10^{-6}$ Volt. J. WEISS u. J. KOENIGSBERGER (*Physikal. Z.* **10**, (1909) 956; *C.-B.* **1910** I, 323.

III. Diamant. a) *Natürlicher.* α) *Verschiedene physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 510, Z. 3 v. u. — Die Diamanten aus der näheren Umgebung von Lüderitzbucht sind meist wasserhell, höchstens mit einem Stich ins Gelbliche; außerdem treten aber auch gelbe, rosafarbene, dunkelrote, bläuliche, grünliche, schwärzliche und unreine trübe Farbentöne auf. Einschlüsse von bräunlichem bis schwärzlichem Pigment werden mehrfach beobachtet. E. KAISER.

Zu S. 511, Z. 17 v. u. — Diamanten aus der näheren Umgebung von Lüderitzbucht sind gut kristallisiert. Es fanden sich ein rhombendodekaedrischer und ein oktaedrischer Typus, ferner Zwillinge nach dem Spinellgesetz und oktaedrische bzw. tetraedrische Durchkreuzungszwillinge. Flächenskulpturen sind nicht selten; ebenso wird schaliger Aufbau beobachtet. E. KAISER.

γ) *Spezifisches Gewicht.* — Zu S. 513, Z. 11 v. o. — D^t_4 nach E. COHEN u. J. OLIE JR. (*Versl. Akad. Amsterdam* **18**, (1909) 377; *Z. physik. Chem.* **71**, (1910) 385; *C.-B.* **1910** I, 1088):

t⁰	—163.6	—163.2	—163.5	—38.0	—37.75	+18
D.	3.519	3.518	3.509	3.510	3.510	3.514.

5. *Optisches.* — Zu S. 514, Z. 13 v. o. — Unter dem Einflusse von Röntgenstrahlen blieben in 45 Minuten ein graubrauner und ein grauer Diamant unverändert; ein brauner erhielt einen kleinen Stich ins Violette und wurde dann ganz wenig purpurn. Bei 15stündiger Einw. der Röntgenstrahlen wurde der erste Diamant etwas violettgrau, der zweite etwas heller, der dritte blieb unverändert. Bei 36stündiger Dauer der Einw. wurde ein schwefelgelber Diamant nicht verändert, der obige zweite etwas violettgrau, der obige erste mehr violett. Unter der Einw. von Ra-Strahlen wurde ein gelber Diamant orangestichig, ein brauner etwas grau bis orangegrau. Beim Erhitzen der durch Ra bestrahlten Steine in N blieb der gelbe Diamant unverändert, der braunviolette wurde heller und mehr violett. C. DOELTER (*Monatsh.* **29**, (1908) 1149; *Österr. Chem. Ztg.* [2] **12**, (1909) 32; *C.-B.* **1909** I, 396 u. 870). Unter der Einw. von Ra-Strahlen wurde ein grüner brasilianischer Diamant nur wenig verändert, etwas mehr blaugrün und heller, ein zweiter ähnlicher mehr reingrün, ein gelber vom Kap nur sehr wenig verändert. Ein mit Ra bestrahlter violettbrauner Diamant wurde durch Erhitzen in O bis 240° nicht verändert, bei 400° heller. Durch Bogenlicht wurde ein bräunlichgrauer Diamant nach 120 Stunden etwas heller, ein gelber, 4½ Monate mit Ra bestrahlter etwas dunkler, ein durch Ra etwas violettstichig gewordener erhielt mehr violetten Stich und dabei dunklere Färbung. C. DOELTER (*Monatsh.* **30**, 180;

C.-B. Miner. **1909**, 232; *C.-B.* **1909** I, 1497 u. 2010). — Während Röntgenstrahlen (Stein außerhalb der Röhre) ohne Einfluß sind, färben sich Diamanten unter Einw. von Kathodenstrahlen (Stein innerhalb der Röhre) dunkel, nehmen die Farbe des Madeiraweins an und werden endlich mehr oder weniger dunkelbraun. Die Steine behalten die Färbung bei gewöhnlicher Temp. anscheinend unbegrenzt, verlieren sie aber beim Erhitzen auf 300° bis 400° ziemlich schnell wieder. P. Sacerdote (*Compt. rend.* **149**, (1909) 993; *C.-B.* **1910** I, 377). Bei der Einw. von Ra-, Röntgen- und Kathodenstrahlen auf Diamanten kann von einem Übergang eines Elementes des Ra oder der Kathode in den Stein keine Rede sein. Vielmehr ist die auftretende Färbung stets die gleiche gelbe, gleichgiltig, welche Arbeitsweise eingeschlagen und welches Metall zu den Elektroden verwendet wird. Nur die Intensität der Färbung und die Zeit ihrer Entstehung ist Schwankungen unterworfen. A. Meyère (*Compt. rend.* **149**, (1909) 994; *C.-B.* **1910** I, 470).

Auf S. 515 ist hinter Z. 8 v. o. einzufügen:

ζ_a. *Elektrisches Verhalten.* — DE. Zwischen 5.18 und 8.0. A. Coehn u. U. Raydt (*Nachr. Götting.* **1909**, 263; *Ann. Phys.* [4] **30**, (1909) 777; *C.-B.* **1910** I, 499). — Die Szintillationsfähigkeit scheint von der Färbung abzuhängen und durch Verunreinigungen bedingt zu sein. E. Regener (*Ber. Berl. Akad.* **1909**, 948; *C.-B.* **1909** II, 788).

η) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 516, Z. 24 v. u. — Beim Erhitzen von Diamantsplittern (im Quarzrohr eingeschm.; bei höherer Temp. in $CaSiO_3$ eingebettet) im elektrischen Ofen treten die ersten Anzeichen der Umwandlung in nicht aufblähenden Graphit bei 24stündigem Erhitzen auf 1000° auf. Bei dieser Temp. hängt die Umwandlung noch vom Zufall ab, da ein anderer Splitter sich bei 1000° auch nach 98 Stunden nicht verändert. Mit der Erhöhung der Temp. wächst die Umwandlungsgeschwindigkeit schnell. Bei 1900° ist ein Splitter in 25 Min. etwa zur Hälfte in Graphit verwandelt. R. Vogel u. G. Tammann (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 598; *C.-B.* **1910** I, 146).

Zu S. 516, Z. 10 v. u. — Diamanten enthalten weder Ne, noch Kr noch ein anderes seltenes Gas, das bei ihrer Umwandlung in Kohle in Freiheit gesetzt werden würde. A. A. C. Swinton (*Proc. Roy. Soc.* [A] **82**, 176; *C.-B.* **1909** I, 1922).

b) *Künstlicher.* — Zu S. 517, letzte Zeile. — Im Hochofenraum aufgefundene Kristalle erwiesen sich als reine Tonerde. O. Johannsen (*St. u. Eisen* **29**, 348; *C.-B.* **1909** I, 1275). In langsam abgekühltem Fe finden sich keine Diamanten, wohl aber Graphit, Carborund und Korundkristalle. B. Neumann (*St. u. Eisen* **29**, 906; *Z. Elektrochem.* **15**, 817; *C.-B.* **1909** II, 662 u. 2101).

Zu S. 518, hinter Z. 6 v. u. — Nach 5^a, α) runde, hellgraue, glänzende Teilchen, die in $CHBr_3$ und Methylenjodid zu Boden sinken. U. Mk. kristallinisch; einige zeigen dreieckige Facetten und rechtwinklige Bruchflächen. In einem Falle konnten die für das Diploeder charakteristischen trapezoidalen Facetten beobachtet werden. Ritzen Rubin. Nach 5^a, β) erhält man u. a. weiße und durchsichtige, äußerst lichtbrechende Kristalle, D. 3.2, ohne Doppelbrechung. Kubisch. Ritzen Rubin. Um Carborund kann es sich, da dieses hexagonal kristallisiert, nicht handeln, zumal die Asche der benutzten Zuckerkohle keine bestimmbare Mengen von SiO_2 enthielt. Es ist höchst wahrscheinlich, daß die isolierten Teilchen Diamanten sind. M. La Rosa.

G. Chemisches Verhalten der verschiedenen Modifikationen. I. Amorpher Kohlenstoff. a) *Gegen Elemente.* — Zu S. 519, Z. 9 v. u. — Aus sehr reinem C und H lassen sich bei 1100° bis 1200° ungefähr 75% des C in CH_4 verwandeln. Ein Teil des gebildeten CH_4 geht durch Zers. an der h. Wand des Porzellanrohres verloren. Pt fördert die Rk. W. A. Bone u. H. Fr. Coward (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 222; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1975; *C.-B.* **1909** I, 350). — Beim Arbeiten mit sehr reinen Materialien tritt bei allen Tempp. oberhalb 1100° eine direkte Vereinigung von C und H ein. Die Geschwindigkeit der Rk. ist bei 1200° sehr langsam; der Grenzwert (0.35%) wurde in 22 Stunden anscheinend erreicht. Auch bei 1500° konnte der Grenzwert (0.17%) in 2 Stunden nur bei der Synthese erhalten werden. Durch Pt wird die Rk. so beschleunigt, daß in dessen Ggw. bei 1200° 0.55%, bei 1500° 30% von beiden Seiten aus erhalten werden. Oberhalb 1500° steigt, wahrscheinlich durch Zers. von C_2H_2, die Menge des CH_4 mit der Temp. J. N. Pring (*J. Chem. Soc.* **97**, 498; *C.-B.* **1910** I, 1695). In praktisch von Pb freien Por-

zellanröhren gelingt es, ungefähr 0.03 g sehr reinen C, der mit Pt vermischt ist, durch 17- bis 20stündiges Erhitzen in H auf 1150° zu mehr als 95% in CH_4 überzuführen. W. A. Bone u. H. F. Coward (*J. Chem. Soc.* **97**, 1219; *C.-B.* **1910** II, 442).

Zu S. 521, Z. 6 v. u. — Zementation durch reinen C im luftleeren Raume: F. Weyl (*Metall.* **7**, 440; *C.-B.* **1910** II, 1002).

Zu S. 522, Z. 2 v. o. — Aufnahme von C durch Metalle bei der Elektrolyse aus wss. Lsg.: G. Lambris (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 973; *C.-B.* **1910** I, 329).

b) *Gegen Wasser*, H_2O_2, *Säuren, deren Anhydride und Chloride.* — Zu S. 522, Z. 8 v. o. — Verwendet man Kohle als Anode bei der Elektrolyse von [nicht dest.] W., so bilden sich CO und CO_2. Poggendorff (*Pogg.* **54**, (1841) 358).

e) *Gegen Salze.* — Zu S. 528, Z. 10 v. u. — Knochenkohle, Holzkohle und Koks sind imstande, Au aus wss. Lsgg. von $AuCl_3$ zu absorbieren beim Schütteln der Kohle mit der Lsg., beim Filtrieren der Lsg. durch die Kohle und bei einfachem Einsenken der Kohle in die Lsg. Das Cl des $AuCl_3$ bleibt in der Lsg. S. Brussow (*Z. Chem. Ind. Koll.* **5**, 137; *C.-B.* **1909** II, 1207).

g) *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 529, Z. 22 v. o. — Wrkg. von Kienruß auf Seife: W. Spring (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **28**, 120; *Arch. phys. nat.* [4] **27**, 229; *C.-B.* **1909** I, 1363).

II. Graphit. b) *Gegen Säuren.* — Zu S. 530, letzte Zeile. — Ein Gemisch von konz. H_2SO_4 und CrO_3 verbrennt den C bzw. das Graphitoxyd noch leichter zu CO_2 als das Gemisch von konz. H_2SO_4 und $KMnO_4$. Bei 45° entwickelt das erstere die gleiche Menge CO_2 wie das letztere bei 100°. G. Charpy (*Compt. rend.* **148**, 920; *C.-B.* **1909** I, 1794).

c) *Gegen ein Gemisch von* $KClO_3$ *und* HNO_3. — Zu S. 531, erste Zeile. — Dieses Gemisch scheint in bezug auf Intensität der Wrkg. noch etwas unter dem Gemische von konz. H_2SO_4 und $KMnO_4$ zu stehen. G. Charpy.

Auf S. 532 ist hinter Z. 5 v. o. einzufügen:

c^1. *Gegen ein Gemisch von* $KMnO_4$ *und* H_2SO_4. — Ein Gemisch von konz. H_2SO_4 und $KMnO_4$ verwandelt natürlichen und künstlichen Graphit schon bei gewöhnlicher Temp. in kristallinisches Graphitoxyd. In der Hitze wird diese B. beschleunigt, zugleich aber ein Teil des C in CO_2 verwandelt, um so mehr, je höher die Temp. steigt. G. Charpy.

d) *Sonstiges.* — Zu S. 532, Z. 11 v. u. — Retortengraphit absorbiert Au aus wss. Lsgg. von $AuCl_3$. [S. a. oben]. S. Brussow.

K. Atomgewicht. 2. *Neuere Untersuchungen.* — Zu S. 535, Z. 10 v. u. — Durch Titration von $N(C_2H_5)_4$ Br mit Ag-Lsg. fand A. Scott (*J. Chem. Soc.* **95**, 1200; *C.-B.* **1909** II, 794) im Durchschnitt von 6 Best. C = 12.026, durch eine Titration von $N(CH_3)_4Br$ den Wert 12.024.

Zu S. 536, Z. 4 v. o. — Aus der D. des CH_4 ber. sich das At.-Gew. nach der Methode von Leduc zu 12.004, nach der von D. Berthelot zu 12.005, nach der von Guye zu 12.003, im Mittel zu 12.004, G. Baume u. F. L. Perrot (*Compt. rend.* **148**, 39; *C.-B.* **1909** I, 634); aus C_2H_6 nach den drei Methoden zu 11.996, 12.004, 12.036. G. Baume u. F. L. Perrot (*J. Chim. Phys.* **7**, 369; *C.-B.* **1909** II, 1045).

L. Wertigkeit. — Zu S. 536, Z. 30 v. o. — S. a. J. U. Nef (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 645; *C.-B.* **1908** I, 1828).

M. Verwendung. I. Amorpher Kohlenstoff. — Zu elektrischen Zwecken. — Zu S. 537, Z. 2 v. o. — GEBR. SIEMENS & Co. (*D. R.-P.* 212105 (1908); *C.-B.* **1909** II, 393); J. AZAROLA (*D. R.-P.* 215179 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1513); G. A. ROUSH (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, 286; *C.-B.* **1909** II, 1779).

II. Graphit. — Zu elektrischen Zwecken. — Zu S. 538, erste Zeile. — J. W. TURRENTINE (*J. Phys. Chem.* **13**, 438; *Chem. N.* **100**, 43; *C.-B.* **1909** II, 1185).

Zur Fabrikation von Schmelztiegeln. — Zu S. 538, Z. 5 v. o. — R. KRULLA (*Z. physik. Chem.* **66**, 126; *C.-B.* **1909** I, 1687).

N. Nachweis und Bestimmung des Kohlenstoffs. b) *Bestimmung.* I. *Für sich.* — Zu S. 538, Z. 11 v. u. — Hier anfügen: *Chem. Ztg.* **32**, 77; **33**, 769; *C.-B.* **1908** I, 698; **1909** II, 930; *Ber.* **41**, 600; *C.-B.* **1908** I, 1323.

Zu S. 538, Z. 8 v. u. — Zu M. DENNSTEDT u. F. HASSLER anfügen: *Chem. Ztg.* **33**, 133; *C.-B.* **1909** I, 873; *Ber.* **43**, 1197; *C.-B.* **1910** I, 2032.

Zu S. 538, Z. 6 v. u. — Hier einfügen: γ) Mittels der Calorimeterbombe. — J. A. FRIES (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 272; *C.-B.* **1909** I, 1193).

Zu S. 538, Z. 2 v. u. bis S. 539, Z. 10 v. u. — Alphabetisch einfügen: E. BERL u. A. G. INNES (*Ber.* **42**, 1305; *C.-B.* **1909** I, 1727); P. BRETEAU u. H. LEROUX (*Compt. rend.* **145**, (1907) 524; *J. Pharm. Chim.* [6] **26**, (1907) 385; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 15; *C.-B.* **1907** II, 1653 u. 2074; **1908** I, 1085); O. CARRASCO (*Chem. Ztg.* **33**, 733 u. 755; *C.-B.* **1909** II, 557); O. CARRASCO u. E. BELLONI (*J. Pharm. Chim.* [6] **27**, 469; *C.-B.* **1908** II, 95); H. L. HIGGINS u. A. JOHNSON (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 547; *C.-B.* **1910** I, 1747); K. HOLDERMANN u. R. SCHOLL (*Ber.* **43**, 340; *C.-B.* **1910** I, 929); Wm. H. KEEN (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, 375; *C.-B.* **1909** II, 2195); R. KEMPF (*Chem. Ztg.* **33**, 50; *C.-B.* **1909** I, 613); A. LISSNER (*Chem. Ztg.* **34**, 37; *C.-B.* **1910** I, 761); M. E. POZZI-ESCOT (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **26**, 695; *C.-B.* **1909** I, 1263); K. SUTO (*Z. anal. Chem.* **48**, 1; *C.-B.* **1909** I, 941); J. WALKER u. TH. BLACKADDER (*Proc. Edinb. Soc.* **28**, Nr. 44; *Chem. N.* **99**, 5; *C.-B.* **1909** I, 942); H. WEIL (*Ber.* **43**, 149; *C.-B.* **1910** I, 761); J. ZEHENTER (*Programm der Oberrealschule Innsbruck* **1908**; *C.-B.* **1908** II, 635).

II. *Im Graphit.* — Zu S. 540, Z. 9 v. o. — FR. BROWNE (*Chem. N.* **98**, 51; **100**, 162; *C.-B.* **1908** II, 1066; **1909** II, 1591); E. BRITZKE (*Chem. Ztg.* **33**, 1098; *C.-B.* **1909** II, 1821); M. DENNSTEDT u. TH. KLÜNDER (*Chem. Ztg.* **34**, 485; *C.-B.* **1910** II, 41).

VI. *In Eisen und Stahl.* — Zu Z. 540, Z. 38 v. u. bis S. 541, Z. 21 v. u. — Alphabetisch einfügen: B. BLOUNT u. A. G. LEVY (*Analyst* **34**, 88; *C.-B.* **1909** I, 1349); W. C. DANFORTH (*Jr. Age* **1909**, 1120; *St. u. Eisen* **29**, 1357; *C.-B.* **1909** II, 1502); M. DENNSTEDT u. TH. KLÜNDER; H. FLEISSNER (*Oesterr. Z. Berg.-Hüttenw.* **58**, 75, 91, 104, 122, 140, 158, 169 u. 186; *C.-B.* **1910** I, 1901); E. GOUTAL (*Compt. rend.* **148**, 988; **149**, 1129; *C.-B.* **1909** I, 1913; **1910** I, 569); J. GRÜNWALD (*Oester. Chem. Ztg.* [2] **11**, 8; *C.-B.* **1908** I, 673); T. F. HARVEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, (1907) 1226; *C.-B.* **1908** I, 672); TH. E. HULL (*Chem. N.* **101**, 193; *C.-B.* **1910** I, 1941); O. JOHANNSEN (*St. u. Eisen* **30**, 456; *C.-B.* **1910** I, 1640); A. KLEINE (*Chem. Ztg.* **33**, 376; *C.-B.* **1909** I, 1669); L. L. de KONINCK u. E. von WINIWARTER (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 104; *C.-B.* **1908** I, 1647); G. MARS (*Z. Apparatenk.* **2**, (1907) 606; *C.-B.* **1908** I, 165; *St. u. Eisen* **29**, 1155; *C.-B.* **1909** II, 592); PARAVICINI (*St. u. Eisen* **29**, 1233; *C.-B.* **1909** II, 1007); PRETTNER (*Chem. Ztg.* **34**, 578; *C.-B.* **1910** II, 336); H. E. K. RUPPEL (*J. Ind. Eng. Chem.* **1**, 184; *C.-B.* **1909** II, 1162); E. A. SCHOTT (*St. u. Eisen* **29**, 1444; *C.-B.* **1909** II, 2195); H. STAMM (*St. u. Eisen* **29**, 1784; *C.-B.* **1909** II, 2195); M. R. TREMBOUR (*Chem. N.* **101**, 266; *C.-B.* **1910** II, 496); M. WIDEMANN (*St. u. Eisen* **29**, 1443; *C.-B.* **1909** II, 2195; *Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1186; *C.-B.* **1910** I, 125); F. WÜST (*Metall.* **7**, 321; *C.-B.* **1910** II, 417).

Auf S. 541 ist hinter Z. 9 v. u. einzufügen:

X. *In schnell abbrennenden Flüssigkeiten.* — E. BERL (*Z. angew. Chem.* **23**, 249; *C.-B.* **1910** I, 1638).

VERBINDUNGEN DES KOHLENSTOFFS.

METALLKARBIDE.

a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 544, Z. 7 v. o. — Vgl. a. B. SPRINGFELDT (*Elektrochem. Z.* **15**, 8; *C.-B.* **1908** II, 4); J. N. PRING (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 240; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 2101; *C.-B.* **1909** I, 504).

Zu S. 545, Z. 26 v. u. — 13. Beim Erhitzen von Rhodaniden. [Näheres s. bei diesen]. WÖHLER (*Pogg.* **3**, (1825) 181); MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63); VÖLCKEL (*Pogg.* **63**, (1844) 106).

Zu S. 545, Z. 21 v. u. — Zur Darst. der Karbide von K, Na, Mn, Fe, Cr, U und B bedient man sich am besten der elektrischen Öfen von COWLES oder MOISSAN. MÜHLHÄUSER (*Dingl.* **289**, 164; *Z. anorg. Chem.* **5**, 92, 105; *C.-B.* **1893** II, 697, 747, 933). — Darst. von Karbiden durch Induktionserhitzung: G. ERLWEIN u. V. ENGELHARDT (*D. R.-P.* 206175 (1907); *C.-B.* **1909** I, 959). — Karbidofen mit fahrbaren, leicht auszuwechselnden Tiegeln mit glatten Dichtungsflächen nach E. F. PRICE: B. SPRINGFELDT.

b) *Eigenschaften.* — Zu S. 546, Z. 12 v. u. — Alkalikarbide liefern beim Erhitzen mit $H.CO_2Na$ Acetylen. A. C. VOURNASOS (*Compt. rend.* **150**, 464; *C.-B.* **1910** I, 1416).

KOHLENSTOFF UND SAUERSTOFF.

II. Sogen. Kohlensuboxyde.

d) C_3O_2. — Zu S. 548, letzte Zeile: A. MICHAEL (*Ber.* **41**, 925; *C.-B.* **1908** I, 1617); H. STAUDINGER u. ST. BEREZA (*Ber.* **41**, (1908) 4461; *C.-B.* **1909** I, 353). — Bei der Einw. dunkler elektrischer Entladungen auf CO findet primär Reduktion zu Kohlensuboxyd unter gleichzeitiger B. von CO_2 statt, durch weitere Einw. tritt sofort Umwandlung des Kohlensuboxyds in ein braunes, harziges Prod. von der Zus. C_3O_2 (Gef. verschwundenes CO: gebildetem $CO_2 = 4:1$, also: $4CO = C_3O_2 + CO_2$) ein. A. NOWAK (*Über die chem. Wrkg. dunkler el. Entladungen auf Kohlenoxyd u. kohlenoxydhaltige Gasgemenge, Dissert., München* **1910**).

Kohlenoxyd. CO.

B. Vorkommen. — Zu S. 549, Z. 24 v. u. — C. FLEIG (*Compt. rend.* **146**, 776; *C.-B.* **1908** I, 1901).

Zu S. 549, Z. 5 v. u. — G. A. BUCKMASTER u. J. A. GARDNER (*Proc. Roy. Soc.* [B] **81**, (1909) 515; *C.-B.* **1910** I, 546).

C. Bildung. — Zu S. 549, Z. 4 v. u. — Freie Energie der B. von CO: E. BAUR (*Z. Elektrochem.* **16**, 300; *C.-B.* **1910** I, 2006).

Zu S. 550, Abschnitt 5., Z. 10 v. u. — B. von CO bei Grubenbränden. E. SCHULZ (*Glückauf* **45**, (1909) 1785).

Auf S. 550 ist hinter Z. 10 v. u. einzufügen:

5ª. Bei der Wasserelektrolyse mit Kohlenanode (neben CO_2). POGGENDORFF (*Pogg.* **54**, (1841) 358).

Zu S. 551, Z. 23 v. o. — Vgl. a. P. BRETEAU (*J. Pharm. Chim.* [6] **28**, (1908) 500; *C.-B.* **1909** I, 229); H. TRACHSLER u. FR. ERNST (*D. R.-P.* 211575 (1908); *C.-B.* **1909** II, 399). — Der mittlere Temperaturkoeffizient der Rk: $C + H_2O = H_2 + CO$ ist, wenn mit Wasserdampf gesättigter N angewandt wird, zwischen 821° und 911°: 1.16. P. FARUP (*Z. anorg. Chem.* **50**, 276; *C.-B.* **1906** II, 1234).

Zu S. 552, letzte Zeile. — Neben CO_2, C_2H_2 und $H.CO_2H$ bei der Einw. einer Lampe für 110 Volt in 4 cm Entfernung auf ein Gemisch von C_2H_4 und O innerhalb 4 Stunden. C_2H_2 und O liefern bei der Einw. einer Lampe für 220 Volt in 3 cm Entfernung innerhalb 4 Stunden CO, CH_2 und $H.CO_2H$. D. BERTHELOT u. H. GAUDECHON (*Compt. rend.* **150**, 1327; *C.-B.* **1910** II, 195).

Zu S. 553, Z. 10 v. o. — Neben anderen Stoffen bei der Einw. der stillen elektrischen Entladungen auf Methylalkohol. S. M. LOSANITSCH (*Ber.* **43**, 1871; *C.-B.* **1910** II, 290).

Zu S. 554, Z. 3 v. o. — S. a. G. A. BUCKMASTER u. J. A. GARDNER.

Auf S. 554 ist hinter Z. 16 v. o. einzufügen:

18ᵃ. $COCl_2$ zerfällt bei der Bestrahlung mit einer Hg-Quarzlampe unter B. von CO. A. COEHN u. H. BECKER (*Ber.* **43**, 130; *C.-B.* **1910** I, 502).

Zu S. 554, Z. 22 v. o. — Neben H bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf H.CHO. Ist die Einw. von einer Wärmeentwicklung begleitet, so entstehen bei dieser Zers. außerdem etwas CO_2 und CH_4. D. BERTHELOT u. H. GAUDECHON (*Compt. rend.* **150**, 1690; *C.-B.* **1910** II, 558).

Zu S. 555, Z. 31 v. o. — Aus Aldehyden: A. BISTRZYCKI u. M. FELLMANN (*Ber.* **43**, 772; *C.-B.* **1910** I, 1710).

Auf S. 555 ist hinter Z. 33 v. o. einzufügen:

26. Nach W. RAMSAY (*J. Chem. Soc.* **95**, 624; *Am. Chem. J.* **42**, 150; *C.-B.* **1909** II, 326 u. 1524) und W. RAMSAY u. FR. L. USHER (*Ber.* **42**, 2930; *C.-B.* **1909** II, 1524) liefern die Elemente der C-Gruppe (Si, Ti, Zr, Th und Pb) unter dem Einfluß von Emanation neben CO_2 auch CO.

27. In großen Mengen bei der Detonation der Sprenggelatine: W. CULLEN (*The Quary* **14**, 98; *Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **4**, 351; *C.-B.* **1909** II, 1602). S. a. O. POPPENBERG u. E. STEPHAN (*Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **4**, 281, 305 u. 388; *C.-B.* **1909** II, 1506 u. 2213).

D. Darstellung. a) *Im Laboratorium.* — Zu S. 555, Z. 16 v. u. — Zur vollständigen Beseitigung von O wird das Gas im Glasgasometer mit darin frisch gefälltem $Fe(OH)_2$ mehrere Tage lang wiederholt durchgeschüttelt, dann noch durch eine WINKLER'sche Röhre mit $CrCl_2$ und durch einen mit alkal. Lsg. von Pyrogallol gefüllten LIEBIG'schen Kaliapparat geleitet. C. ENGLER u. J. GRIMM (*Ber.* **30**, (1897) 2925; *C.-B.* **1898** I, 191).

E. Physikalische Eigenschaften. b) *Spezifisches Gewicht.* — Zu S. 557, Z. 11 v. u. — Kritische D.: 0.2982 (ber.). D. A. GOLDHAMMER (*Z. physik. Chem.* **71**, 577; *C.-B.* **1910** I, 2050).

Zu S. 557, Z. 10 v. u. — Chemische Konstante: 3.5. W. NERNST (*J. Chim. Phys.* **8**, 228; *C.-B.* **1910** II, 436).

c) *Molekulargewicht; Molekülverhältnisse.* — Zu S. 558, Z. 2 v. o. — Durchmesser des Mol.: $s \times 10^8$ cm: 3.50. J. ROBINSON (*Ann. Phys.* [4] **31**, 769; *C.-B.* **1910** I, 1407).

d) *Zusammendrückbarkeit, Ausdehnung und Volumen. Ausdehnungskoeffizient.* — Zu S. 558, Z. 22 v. u. — Mittlerer Koeffizient $\times 10^6$: $\alpha_{0-100} = 3671$; $\beta_{0-100} = 3672$; wahrer Koeffizient $\times 10^6$: $\alpha_0 = 3675$; $\beta_0 = 3673$. A. LEDUC (*Compt. rend.* **148**, 1173; *C.-B.* **1909** II, 673).

g) *Spektrum.* — Zu S. 559, Z. 24 v. o. — F. HIMSTEDT u. H. VON DECHEND (*Physikal. Z.* **9**, (1908) 852; *C.-B.* **1909** I, 423).

h) *Sonstige optische Eigenschaften.* — Zu S. 559, Z. 29 v. o. — Absorption ultraroter Strahlung: E. VON BAHR (*Ann. Phys.* [4] **29**, 780; *C.-B.* **1909** II, 580). — Absorptionskoeffizient für Kathodenstrahlen bei 18° und 1 mm Druck: 0.000089. H. BAERWALD (*Physikal. Z.* **11**, 145; *Verh. d. physik. Ges.* **12**, 159; *C.-B.* **1910** I, 1327). S. a. A. BECKER (*Ann. Phys.* [4] **17**, 381; *C.-B.* **1905** II, 532); J. ROBINSON (*Ann. Phys.* [4] **31**, 769; *C.-B.* **1910** I, 1407). — Leuchtwert im Glühlichtbrenner: A. FORSHAW (*J. Gasbel.* **52**, 940; *C.-B.* **1909** II, 1950).

i) *Thermisches.* α) *Bildungswärme.* — Zu S. 559, Z. 11 v. u. — Theoretische Betrachtungen über die Verbindungswärme des C mit Sauerstoff: A. BOILLOT (*Compt. rend.* **97**, 490; *J. B.* **1883**, 155).

ζ) *Wärmeleitungsvermögen.* — Zu S. 560, Z. 25 v. u. — S. a. FR. SODDY u. A. J. BERRY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, 254; *C.-B.* **1910** I, 1774).

m) *Magnetische und elektrische Eigenschaften.* — Zu S. 562, Z. 30 v. u. — *Jonisation:* E. PARR METCALFE (*Phil. Mag.* [6] **18**, (1909) 878; *C.-B.* **1910** I, 405).

Zu S. 562, Z. 13 v. u. — Elektrisierung der Luft durch die CO-Flamme: M. DE BROGLIE (*Compt. rend.* **150**, 1425; *C.-B.* **1910** II, 360).

Zu S. 562, Z. 7 v. u. — S. a. S. 887.

n) *Löslichkeit, Absorption und Okklusion.* — Zu S. 562, letzte Zeile. — Nach BUNSEN u. PAULI anfügen: Nach der Neuberechnung der Resultate: $C = 0.032784 - 0.00080094\,t + 0.000015872\,t^2$. F. HEURICH (*Z. physik. Chem.* **9**, 439; *Ber.* **25**, *Ref.* 541; *C.-B.* **1892** I, 945).

Zu S. 563, Z. 27 v. u. — Nach K. ANGSTRÖM anfügen: S. a. A. KROGH (*Skand. Arch. Physiol.* **23**, 224; *C.-B.* **1910** I, 1441).

Zu S. 564, Z. 3 v. o. — Nach REICHARDT anfügen: J. F. HOMFRAY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, 99; *Z. physik. Chem.* **74**, 129; *C.-B.* **1910** II, 1019).

Zu S. 564, Z. 10 v. o. — Löst sich in festem und fl. Ni und läßt sich aus dem fl. Metall leicht wieder abpumpen. A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR (*Ber.* **43**, 893; *C.-B.* **1910** I, 1680).

Zu S. 564, Z. 14 v. o. — Löst sich in Cu bis 1520° nicht. A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR.

F. Chemisches Verhalten. a) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 565, Z. 12 v. u. — Leitet man absol. trockenes, aus der CuCl-Verb. gewonnenes CO durch eine Porzellanröhre, welche eine dünne, ziemlich weite, durch schnell fließendes W. gekühlte Röhre umschießt, bei 560° bis 1250°, so wird eine geringe B. von CO_2 und H_2O, aber (außer bei Ggw. einer geringen Menge von organischer Substanz) keine Abscheidung von freiem C beobachtet. Ebensowenig läßt sich die B. eines niederen Oxyds nachweisen. Die B. von CO_2 bei 560° ist vielmehr z. T. durch die Ggw. einer Spur von H im CO nach: $2CO + 4H = CO_2 + CH_4$ zu erklären. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **150**, 1383; *C.-B.* **1910** II, 292).

b) *Gegen Elemente.* α) *Gegen Wasserstoff.* — Zu S. 567, Z. 23 v. o. — H kann bei Rotglut CO teilweise unter B. von H_2O reduzieren. Das H_2O reagiert dann seinerseits mit dem CO unter B. von CO_2. Der C, der hierbei abgeschieden werden müßte, vereinigt sich mit dem H zu einem Kohlenwasserstoff. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **150**, 1383; *C.-B.* **1910** II, 292). — Die Reduktion durch H beginnt bei etwa 400°. Hierbei wird H_2O, CO_2 und ein wenig CH_4 gebildet. Diese wechselseitigen Rkk. sind begrenzt; ihr Optimum liegt bei etwa 1000°. A. GAUTIER (*Compt. rend.* **150**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 451).

Zu S. 567, vorletzte Zeile. — Nach A. SLOSSE anfügen: S. a. A. NOWAK. — CO und H vereinigen sich unter dem Einflusse von ultraviolettem Lichte zu H.CHO, der sich dabei polymerisiert. D. BERTHELOT u. H. GAUDECHON (*Compt. rend.* **150**, 1690; *C.-B.* **1910** II, 558).

Bei der Rk.: $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ zeigt als Katalysator der aus CO gebildete, äußerst fein verteilte C die größte Rk.-Geschwindigkeit. Mit C, der aus Ruß oder Graphit oder elektrolytisch hergestellt ist, werden nur geringe Mengen von CH_4 gewonnen. M. MAYER, F. HENSELING, V. ALTMAYER u. J. JACOBY (*J. Gasbel.* **52**, 166, 194, 238, 282, 305 u. 326; *C.-B.* **1909** I, 1853).

Zu S. 568, Z. 4 v. o. — Bei längerer Einw. der stillen elektrischen Entladung bildet sich aus CO, H und H_2O auch Glycolaldehyd. W. LÖB (*Landw. Jahrbb.* **35**, 541; *C.-B.* **1906** II, 692).

Zu S. 568, Z. 20 v. o. — Während Kobalt fast ebenso leicht wie Nickel B. von CH_4 bewirkt, werden durch Fe nur geringe Mengen von CH_4 erhalten. M. MAYER, F. HENSELING, V. ALTMAYER u. J. JACOBY. — CO und H verbinden sich bei Ggw. von Ni und Pd als Kontaktsubstanz bei 95° bis 100° nach: $CO + 2H_2 = CH_2 + H_2O$ und: $2CH_2 = C_2H_4$. Die austretenden Gase enthalten bis 6.6% C_2H_4. E. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 1588; *C.-B.* **1909** I, 735).

β) *Gegen Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur.* — Zu S. 568, Z. 26 v. o. — Darst. von S aus SO_2 mittels CO: Soc. an. métallurgique, Procédés de Laval (*D. R.-P.* 196604 (1904); *C.-B.* **1908** I, 1343).

ε) *Gegen Metalle.* — Zu S. 569, Z. 13 v. u. — Bringt man entzündetes Mg-Pulver in eine mit CO gefüllte Flasche, so erfolgt eine außerordentlich lebhafte Verbrennung unter B. von MgO und Kohlenstoff. C. Matignon (*Bull. soc. chim.* [4] **5**, 269; *C.-B.* **1909** I, 1471).

Zu S. 569, Z. 4 v. u. — Cr wird bei 1000° in ein Gemenge von Kohle und Cr_2O_3 verwandelt. G. Charpy (*Compt. rend.* **148**, 560; *C.-B.* **1909** I, 1226).

Zu S. 570, Z. 5 v. o. — Mn oder an diesem reiches Ferromangan wird bei 1000° unter Abscheidung von C zu MnO oxydiert. G. Charpy.

Zu S. 570, Z. 8 v. u. — Läßt man auf Fe bei Rotglut CO einwirken, so bildet sich neben CO_2 freier C und, wenn die Temp. hoch genug ist, Eisenkarbid. Wenn dem Fe Oxyde von Fe beigemengt sind, so gibt es in Berührung mit CO von beginnender Rotglut ab neben CO_2 und freiem C mehrere Karbide, wahrscheinlich $Fe_{12}C$ und Fe_5C, von denen das erstere durch verd. H_2SO_4 leichter angegriffen wird als das letztere. Gleichzeitig entstehen nebenbei FeO, Fe_3O_4 und eine geringe Menge eines in h. KOH l. Stoffes. In Ggw. einer begrenzten Menge von Fe und seinen Oxyden ist bei Rotglut die Zers. des CO unter B. von C und CO_2 unbegrenzt. Leitet man über das Prod. der Einw. von CO auf unvollständig reduziertes Fe überhitzten Wasserdampf, so besteht das sich entwickelnde Gas zwischen 500° und 600° aus 98.23 % H und 1.77 % CH_4, zwischen 800° und 900° aus 23.17 % H, 3.40 % CH_4, 65.10 % CO und 8.23 % CO_2. Bei 500° bis 600° bildet sich außerdem eine Spur von H.CHO, dagegen fehlen ungesättigte Kohlenwasserstoffe vollständig. Die oxydierende Wrkg. des Wasserdampfes beginnt zwischen 700° und 800° unter B. von CO und CO_2 auf Kosten des C, der die bei der Einw. von CO auf Fe und seine Oxyde entstehenden Karbide begleitet. Gleichzeitig und bereits vor 500° werden diese Karbide durch den Wasserdampf unter B. von CH_4, dessen Menge mit der Temp. wächst, zers. Bei 800° bis 900° beträgt die Menge des CH_4 bereits 13 % des bei der Einw. des Wasserdampfes auf die Eisenkarbide bei Rotglut entstehenden Gases. A. Gautier u. P. Clausmann (*Compt. rend.* **151**, 16; *C.-B.* **1910** II, 729).

Zu S. 570, Z. 6 v. u. — Wird Stahl, der geringe Mengen von Cr oder von diesem und Ni enthält, in Form von Feilspähnen der Einw. von CO bei 1000° unterworfen, so tritt einerseits Carburierung des Fe, andererseits Oxydation des Cr ein. G. Charpy.

Zu S. 571, Z. 3 v. o. — Ni-Feilspähne werden bei 1000° durch CO so gut wie nicht angegriffen. G. Charpy.

c) *Gegen Wasser, H_2O_2, Säuren und deren Anhydride.* — Zu S. 571, vorletzte Zeile. — Ein Gemisch von CO und überschüssigem Wasserdampf reagiert bei 1300° unter B. von H und CO_2; bei 550° und 800° entsteht außerdem eine Spur von Formol, aber keine Ameisensäure. A. Gautier (*Compt. rend.* **150**, 1564; *C.-B.* **1910** II, 451).

Zu S. 572, Z. 19 v. o. — Bei längerer Einw. der stillen elektrischen Entladung bildet sich aus CO und H_2O auch Glycolaldehyd. W. Löb (*Landw. Jahrbb.* **35**, 541; *C.-B.* **1906** II, 692).

Zu S. 572, Z. 21 v. o. — Die Rk. $CO + H_2O = H.CO_2H$ erfolgt bei ultravioletter Bestrahlung in sehr unerheblichem Maße. H. Thiele (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 2472; *C.-B.* **1910** I, 891).

Zu S. 572, Z. 25 v. o. — Einw. auf die Geschwindigkeit der Zers. von H_2O_2 durch Hämase: G. Senter (*Proc. Roy. Soc.* **74**, 201; *C.-B.* **1904** II, 1587).

d) *Gegen Stickstoffverbindungen.* — Zu S. 573, Z. 9 v. u. — Gleiche Vol. von CO und NH_3 vereinigen sich unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht zu Formamid. D. Berthelot u. H. Gaudechon.

f) *Gegen Alkalien und Erdalkalien.* — Zu S. 576, Z. 24 v. o. — Läßt man CO auf ein Gemisch von wasserfreiem Alkalikarbonat und trockenem $Ca(OH)_2$

bei erhöhter Temp. unter Druck einwirken, so entsteht Formiat nach: $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 + 2CO = 2H.CO_2Na + CaCO_3$. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING (*D. R.-P.* 212844 (1907); *C.-B.* **1909** II, (1095).

g) *Gegen Metalloxyde.* — Zu S. 576, Z. 25 v. u. — Mn_3O_4 geht bei 1000° in MnO über, das bei 1000° nicht angegriffen wird. G. CHARPY.

Zu S. 576, Z. 19 v. u. — Cr_2O_3 ist bei 1000° CO gegenüber beständig. G. CHARPY.

Zu S. 577, Z. 4 v. o. — Leitet man ein Gemisch von CO und H bei etwa 500° über Fe_3O_4, so bildet sich neben etwas freiem C aus nahezu gleichen Teilen FeO und Eisenkarbid $Fe_{12}C$, das bei der Einw. von Säuren ein Gemisch von CH_4 und H im Verhältnis 1 : 10 liefert. Läßt man auf dieses Rk.-Prod. bei 400° Wasserdampf einwirken, so erhält man ein Gemisch aus 5 Vol. CH_4 und 95 Vol. H. Weder bei 400° noch bei 650° bilden sich H.CHO oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe. A. GAUTIER u. P. CLAUSMANN (*Compt. rend.* **151**, 355; *C.-B.* **1910** II, 1040).

Zu S. 577, Z. 12 v. u. — Leitet man ein mit Wasserdampf gesättigtes Gemisch aus gleichen Vol. CO und H über Fe_2O_3 bei 250° bis 300°, während der übrige Teil der Röhre 500° bis 600° zeigt, so können die hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe nicht wieder oxydiert werden. Das in einer Vorlage kondensierte W. enthielt eine Spur von H.CHO und geringe Mengen einer vaselineähnlichen M. vom F. 35° bis 36°. A. GAUTIER u. P. CLAUSMANN.

Zu S. 578, Z. 11 v. o. — NiO wird bei 1000° vollständig zu Metall reduziert. G. CHARPY.

k) *Gegen organische Verbb.* — Zu S. 581, Z. 26 v. o. — Hinter A. DE HEMPTINNE anfügen: Unter der Einw. dunkler elektrischer Entladungen bilden sich aus CO und CH_4 hauptsächlich $CH_3.CHO$, daneben geringe Mengen von H.CHO und höheren Aldehyden sowie CO_2. Mit Gemischen von CO, CH_4 und H werden bei kürzerer Einw. H.CHO, $CH_3.CHO$, in geringerer Menge auf höhere Aldehyde und $H.CO_2H$ gebildet; bei längerer Einw. treten noch CH_3OH, C_2H_5OH und vielleicht auch Oxyaldehyde hinzu. A. NOWAK.

H. Physiologisches Verhalten. — Zu S. 582, Z. 18 v. u. bis S. 583, Z. 15 v. o. — Alphabetisch einordnen: CHR. BOHR (*Skand. Arch. Physiol.* **22**, 221; *C.-B. Physiol.* **23**, 243 u. 374; *C.-B.* **1909** II, 724, 725 u. 1758); H. GRÜNBAUM (*Chem. Ztg.* **33**, 709; *C.-B.* **1909** II, 734); A. u. M. KROGH (*C.-B. Physiol.* **23**, (1909) 351; *Skand. Arch. Physiol.* **23**, (1910) 236; *C.-B.* **1909** II, 1142; **1910** I, 1441); L. LEWIN (*Arch. Gesch. Med.* **3**, 1; *C.-B.* **1909** II, 552); L. LEWIN u. O. POPPENBERG (*Arch. exp. Path.* **60**, 434; *C.-B.* **1909** II, 924; *Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **5**, 4; *C.-B.* **1910** I, 1159); E. O. VON LIPPMANN (*Chem. Ztg.* **33**, 633; *C.-B.* **1909** II, 553); H. MILRATH (*Chem. Ztg.* **33**, 885; *C.-B.* **1909** II, 1069); G. PATEIN (*J. Pharm. Chim.* [6] **29**, 417; *C.-B.* **1909** I, 1941); CH. G. L. WOLF u. E. ÖSTERBERG (*Biochem. Z.* **16**, 476; *C.-B.* **1909** I, 1429).

Zu S. 583, Z. 23 v. o. bis Z. 21 v. u. — Alphabetisch einordnen: FR. ESCHBAUM (*Ber. d. Pharm. Ges.* **19**, 284; *C.-B.* **1909** II, 135); A. KROGH (*Skand. Arch. Physiol.* **23**, 217; *C.-B.* **1910** I, 1441); W. MANCHOT (*Ber. Würzb.* **1909**; *Ann.* **370**, (1909) 241; *C.-B.* **1910** I, 189 u. 547).

K. Metallkarbonyle. — Zu S. 584, Z. 6 v. o. — S. a. L. MOND, H. HIRTZ u. M. D. COWAP (*J. Chem. Soc.* **97**, 798; *C.-B.* **1910** I, 2075).

L. Nachweis und Bestimmung des Kohlenoxyds. a) *Nachweis.* β) *Spezielle Methoden.* 2. *In und mit Blut.* — Zu S. 584, Z. 23 v. u. — DOEPNER (*Z. Medizinalbeamte* **22**, 287; *C.-B.* **1909** I, 1729).

b) *Bestimmung.* α) *Allgemeine Bestimmungsmethoden.* 3. Mit Cuprochlorid, seiner Lsg. in HCl oder NH_3. — Zu S. 585, Z. 24 v. u. — W. MANCHOT u. W. BRANDT (*Ann.* **370**, (1909) 286; *C.-B.* **1910** I, 512).

β) *Spezielle Bestimmungsmethoden.* 1. *In der Luft.* E. *Mit Palladochlorid.* — Zu S. 586, Z. 3 v. o. — SPITTA u. R. HEISE (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **34**, 77; *C.-B.* **1910** I, 1740).

F. *Mit Blut.* — Zu S. 586, Z. 4 v. o. — A. de Dominicis (*Viertj. ger. Med.* **38**, 326; *C.-B.* **1909** II, 1592).

2. *Im Leuchtgas und sonstigen Gasgemischen.* — Zu S. 586, Z. 8 v. o. — A. H. Gill u. E. H. Bartlett (*J. Ind. Eng. Chem.* **2**, 9; *C.-B.* **1910** II, 39).

Auf S. 586 ist hinter Z. 15 v. o. einzufügen:

6. *Gleichzeitige Bestimmung von* CO, CH_4 *und* H *durch fraktionierte Verbrennung.* — V. Nesmejelow (*Z. anal. Chem.* **48**, 232; *C.-B.* **1909** I, 1727).

7. *Apparate zur Bestimmung von* CO. — Vgl. besonders: Bunte (*Chem. N.* **47**, 227; *J. B.* **1883**, 1659); E. Richards (*Am. Chem. J.* **7**, 143; *J. B.* **1885**, 1922); O. Binder (*Chem. Ztg.* **15**, 617; *C.-B.* **1891** I, 1066); Cl. Winkler; W. Hempel; G. Pfeiffer (*Chem. Ind.* **16**, (1893) 462; *Ber.* **27**, (1894) *Ref.* 91); E. Goutal (*Ann. chim. anal. appl.* **15**, 1, *C.-B.* **1910** I, 861); Kuntze (*Chem. Ztg.* **34**, 830; *C.-B.* **1910** II, 834). — Apparat zur Demonstration der Zus. des CO: A. V. C. Fenby (*J. Chem. Soc.* **97**, 1200; *C.-B.* **1910** II, 529).

D. Kohlendioxyd. CO_2.

B. Vorkommen. — Zu S. 587, Z. 30 v. u. — R. Delkeskamp (*Z. prakt. Geol.* **14**, 33; *C.-B.* **1906** I, 959).

Zu S. 590, Z. 27 v. o. — R. Spallino (*Arch. Farm. sperim.* **8**, 425; *C.-B.* **1909** II, 2095).

Zu S. 591, Z. 10 v. o. — Trumpp (*Münch. med. Wchschr.* **56**, 2145; *C.-B.* **1909** II, 2182).

C. Bildung. — Zu S. 594, Z. 36 v. o. — Beim Überleiten eines trockenen Luftstromes über getrocknete und von eingeschlossenen Gasen befreite Kohle unter 100° bilden sich H_2O, CO_2 und CO in einer in der Regel mit der Temp. steigenden Menge. Eine nicht zuvor von der anhaftenden Feuchtigkeit befreite Kohle entwickelt weniger CO als die getrocknete. Über 125° treten außer größeren Mengen von CO_2, CO und H_2O Spuren von riechenden Kohlenwasserstoffen auf. Oberhalb 150° nimmt die Acidität des kondensierten W. zu. P. Mahler (*Compt. rend.* **150**, 1521; *C.-B.* **1910** II, 426); P. Mahler u. E. Charon *Compt. rend.* **150**, 1604; *C.-B.* **1910** II, 509).

Zu S. 595, Z. 22 v. o. — Nach Lindet u. P. Marsais anfügen: L. Iwanow (*C.-B. Bakteriol.* **24** II, 429; *C.-B.* **1909** II, 1829).

Zu S. 595, Z. 26 v. o. — Nach F. Hoppe-Seyler anfügen: O. Hanssen (*Biochem. Z.* **22**, (1909) 433; *C.-B.* **1910** I, 546).

Zu S. 595, Z. 22 v. u. — A. E. Boycott u. J. S. Haldane (*J. Physiol.* **37**, (1908) 355; *C.-B.* **1909** I, 390); O. Ward (*J. Physiol.* **37**, (1908) 378; *C.-B.* **1909** I, 391); J. S. Haldane u. E. P. Poulton (*J. Physiol.* **37**, (1908) 390; *C.-B.* **1909** I, 391); C. G. Douglas u. J. S. Haldane (*J. Physiol.* **38**, 420; *C.-B.* **1909** II, 923). — Einfluß großer Blutverluste auf die CO_2-Ausscheidung: P. Hári (*Arch. Physiol.* **130**, (1909) 177; *C.-B.* **1910** I, 369). — Einfluß des Trainierens auf die CO_2-Abgabe bei isometrischer Muskelarbeit: A. F. Hellsten (*Skand. Arch. Physiol.* **22**, 1; *C.-B.* **1909** II, 228).

Auf S. 595 ist hinter Z. 4 v. u. einzufügen:

1ª. An einer Kohlenanode bei der Wasserelektrolyse (neben CO). Poggendorff (*Pogg.* **54**, (1841) 358).

Zu S. 598, erste Zeile. — Die CO-Knallgasflamme hat eine Temp. von 2600°. F. Haber u. H. J. Hodsman (*Z. physik. Chem.* **67**, 343; *C.-B.* **1909** II, 1113).

Zu S. 599, Z. 16 v. o. — Die Entzündungstemp. von feuchtem CO in O liegt bei 637° bis 658° (Mittel: 650°); in Luft bei 644° bis 658° (Mittel: 651°). H. B. Dixon u. H. Fr. Coward (*J. Chem. Soc.* **95**, 514; *C.-B.* **1909** I, 1637).

Zu S. 599, Z. 26 v. u. — B. von NO bei der Verbrennung von CO: F. Haber u. J. E. Coates (*Z. physik. Chem.* **69**, (1909) 337; *C.-B.* **1910** I, 233); Badische Anilin- & Soda-Fabrik (*D. R.-P.* 219494 (1908); *C.-B.* **1910** I, 971).

Zu S. 603, Z. 10 v. o. — Überläßt man ein Gemisch von CO und ozonisiertem O in geschlossenen Röhren sich selbst, so bilden sich, wenn die beiden Gase absolut trocken sind, bei Lichtabschluß innerhalb 8 Tagen 0.88 T., am Tageslicht 2.83 T. CO_2, bezogen auf 100 T. O. In Ggw. einer

Spur W. werden bereits innerhalb eines Tages im Licht 3.67 T. CO_2 gebildet. In allen Fällen befindet sich nach dieser Zeit noch freies O_3 in den Röhren. P. Clausmann (*Compt. rend.* **150**, 1332; *C.-B.* **1910** II, 195).

Zu S. 603, Z. 24 v. o. — CO und O vereinigen sich bei ultravioletter Bestrahlung. Bei längerer Belichtung nimmt die Geschwindigkeit der Rk. ab. H. Thiele (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 2472; *C.-B.* **1910** I, 891). — Bei 11½stündiger Einw. einer Hg-Lampe für 110 Volt in 1 cm Entfernung entsteht in einem Gemische von CO und O eine gewisse Menge von CO_2. Umgekehrt wird CO_2 bei 11½-stündiger Einw. einer Hg-Lampe für 110 Volt zu einem geringen Teile in CO und O zerlegt. D. Berthelot u. H. Gaudechon (*Compt. rend.* **150**, 1690; *C.-B.* **1910** II, 558). — Aus C_2H_2 und O bei der Einw. einer Lampe für 220 Volt in 3 cm Entfernung innerhalb 4 Stunden neben CO und $H.CO_2H$; aus C_2H_4 und O bei der Einw. einer Lampe für 110 Volt in 4 cm Entfernung innerhalb 4 Stunden neben CO, C_2H_2 und $H.CO_2H$; aus Cyan und O bei der Einw. einer Lampe für 220 Volt in 4 cm Entfernung innerhalb 2 Stunden nach: $(CN)_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$. Paracyan entsteht erst nach vollständigem Verbrauch des O. In Ggw. von überschüssigem O bildet sich außerdem eine geringe Menge von CO. D. Berthelot u. H. Gaudechon (*Compt. rend.* **150**, 1327; *C.-B.* **1910** II, 195).

Zu S. 610, Z. 7 v. o. — Einw. von Fe, Ni und Kobalt als Katalysatoren auf die Rk.: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$: M. Mayer, F. Henseling, V. Altmayer u. J. Jacoby (*J. Gasbel.* **52**, 166, 194, 238, 282, 305 u. 326; *C.-B.* **1909** I, 1853).

Auf S. 610 ist hinter Z. 12 v. o. einzufügen:

f) Pyrogenetische Oxydation von CO durch Kontakt-Wrkg.: E. Orloff (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 1590; *Ber.* **42**, (1909) 897; *C.-B.* **1909** I, 984 u. 1534).

Zu S. 610, Z. 18 v. o. — $COCl_2$ zerfällt beim Einleiten in W. nach: $COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$. A. Coehn u. H. Becker (*Ber.* **43**, 130; *C.-B.* **1910** I, 502).

Auf S. 611 ist hinter Z. 5 v. o. einzufügen:

19. Die Elemente der C-Gruppe (Si, Ti, Zr, Th und Pb) liefern unter dem Einfluß von Emanation CO_2 neben CO. W. Ramsay (*J. Chem. Soc.* **95**, 624; *Am. Chem. J.* **42**, 150; *C.-B.* **1909** II, 326 u. 1524); W. Ramsay u. Fr. L. Usher (*Ber.* **42**, 2930; *C.-B.* **1909** II, 1524).

20. Neben CO bei der Zers. des Pulvers in der Waffe: O. Poppenberg u. E. Stephan (*Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen* **4**, 281, 305 u. 388; *C.-B.* **1909** II, 1506 u. 2213).

D. Darstellung. a) *Des gasförmigen.* β) *In der Technik.* — Zu S. 616, Z. 19 v. u. — Darst. von CO_2 neben H durch Zers. von Kohle, Kohlenwasserstoffen, Gas und anderen C-Verbb. mit überschüssigem und überhitztem Wasserdampf: F. Sauer (*D. R.-P.* 224 862 (1907); *C.-B.* **1910** II, 697). — Gewinnung von CO_2 neben NH_4-Salzen: A. Rahtjen (*D. R.-P.* 226 107 (1908); *C.-B.* **1910** II, 1103). — Reingewinnung von N und CO_2 aus Verbrennungsgasen: Nitrogen-Gesellschaft m. b. H. (*D. R.-P.* 215 608 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1708).

b) *Des flüssigen.* β) *In der Technik.* — Zu S. 617, letzte Zeile. — Abscheidung von fl. CO_2 aus CO_2 enthaltenden Gasgemischen: J. Behrens (*D. R.-P.* 207 425 (1907); *C.-B.* **1909** I, 1284).

c) *Des festen.* — Zu S. 618, letzte Zeile. — 6. Darst. aus atmosphärischer Luft: Fr. Schmidt (*D. R.-P.* 214 264 (1908); *C.-B.* **1909** II, 1512).

E. Physikalische Eigenschaften. a) *Des gasförmigen.* β) *Spezifisches Gewicht.* — Zu S. 620, Z. 7 v. o. — 0.461 (ber.) D. A. Goldhammer (*Z. physik. Chem.* **71**, 577; *C.-B.* **1910** I, 2050).

Litergewicht. — Zu S. 620, Z. 25 v. o. — 1.9768. Ph. A. Guye (*Mém. phys. nat.* **35**, 547; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, 339; *C.-B.* **1909** I, 713 u. 1792). — Berechnungen des Gew. von 1 ccm CO_2 bei 10° bis 30° und 720 bis 770 mm Druck: S. W. Parr (*J. Am. Chem. Soc.* **31**,

237; *C.-B.* **1909** I, 993). S. a. E. Dietrich (*Z. anal. Chem.* **3**, (1864) 166); Castell-Evan (*Physico-Chemical Tables* **1903**, 354).

γ) *Molekulargewicht, Molekülverhältnisse.* — Zu S. 620, Z. 15 v. u. — $s \times 10^8$ ccm: 3.44. J. Robinson (*Ann. Phys.* [4] **31**, 769; *C.-B.* **1910** I, 1407).

δ) *Ausdehnung, Zusammendrückbarkeit und Volumen.* — Zu S. 621, Z. 27 v. o. — Mittlerer Koeffizient $\times 10^6$: $\alpha_{0-100} = 3724$; $\beta_{0-100} = 3713$; wahrer Koeffizient $\times 10^6$: $\alpha_0 = 3750$; $\beta_0 = 3725$. A. Leduc (*Compt. rend.* **148**, 1173; *C.-B.* **1909** II, 673).

ε) *Diffusion, Zähigkeit, Reibung, Diffusionskoeffizient.* — Zu S. 625, Z. 31, v. o. — Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System CO_2-Wasserstoff: A. Lonius (*Ann. Phys.* [4] **29**, 664; *C.-B.* **1909** II, 576).

Ausflußgeschwindigkeit. — Zu S. 626, Z. 14 v. o. — Joule-Thomson'scher Effekt: W. A. Douglas Rudge (*Phil. Mag.* [6] **18**, 159; *C.-B.* **1909** II, 892).

Auf S. 626 ist hinter Z. 8 v. u. einzufügen:

Gesetze der Molekularströmung und innere Reibungsströmung: M. Knudsen (*Ann. Phys.* [4] **28**, (1908) 75; *C.-B.* **1909** I, 713).

η) *Spektrum.* — Zu S. 627, Z. 6 v. o. — Nach W. W. Coblentz anfügen: F. Himstedt u. H. von Dechend (*Physikal. Z.* **9**, (1908) 852; *C.-B.* **1909** I, 423); A. Hagenbach (*Physikal. Z.* **10**, 649; *C.-B.* **1909** II, 1523).

ϑ) *Sonstige optische Eigenschaften.* — Zu S. 627, Z. 27 v. o. — S. a. L. Stuckert (*Z. Elektrochem.* **16**, 37; *C.-B.* **1910** I, 721).

ι) *Verhalten gegen verschiedene Strahlen.* — Zu S. 627, Z. 17 v. u. — Wird trockenes CO_2 im geschlossenen Kolben den ultravioletten Lichtstrahlen einer Hg-Quarzlampe ausgesetzt, so zers. es sich z. T. in CO und O. H. Herchfinkel (*Compt. rend.* **149**, 395; *C.-B.* **1909** II, 1423). In einem Glasballon mit ungefähr 80 ccm CO_2 hatten sich nach 80stündiger Belichtung mit ultraviolettem Licht etwa 260 cmm CO gebildet; das Hg hatte sich mit einer gelben Schicht von HgO oberflächlich überzogen. H. Herchfinkel (*Le Radium* **6**, 228; *C.-B.* **1909** II, 1522). S. a. S. 893. — Jonisation: E. Parr Metcalfe (*Phil. Mag.* [6] **18**, (1909) 878; *C.-B.* **1910** I, 405). — Zeigt bei der Einw. von Röntgenstrahlen eine Abnahme der relativen Jonisation mit zunehmender Härte der Strahlen. J. A. Crowther (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **15**, 38; *C.-B.* **1909** I, 1379).

Zu S. 627, Z. 13 v. u. — Absorptionskoeffizient für Kathodenstrahlen bei 18° und 1 mm Druck: 0.000104. H. Baerwald (*Physikal. Z.* **11**, 145; *Verh. d. phys Ges.* **12**, 159; *C.-B.* **1910** I, 1327). S. a. A. Becker (*Ann. Phys.* [4] **17**, 381; *C.-B.* **1905** II, 532).

Zu S. 627, Z. 11 v. u. — Ra-Emanation bewirkt die gleiche Zers. wie die ultravioletten Strahlen, H. Herchfinkel (*Compt. rend.* **149**, 395; *C.-B.* **1909** II, 1423); verursacht B. von CO nur zu etwa 1/100 des Betrags des CO_2. H. Herchfinkel (*Le Radium* **6**, 228; *C.-B.* **1909** II, 1522).

Zu S. 627, Z. 6 v. u. — Einw. von γ-Strahlen: T. H. Laby u. G. W. C. Kaye (*Phil. Mag.* [6] **16**, (1908) 879; *C.-B.* **1909** I, 335). Jonisation durch sekundäre γ-Strahlen: R. D. Kleemann (*Proc. Roy. Soc.* [A] **82**, 358; *C.-B.* **1909** II, 1195).

κ) *Thermisches. 2. Spezifische Wärme.* — Zu S. 628, Z. 26 v. o. — 0.20202 cal. bei 20°; 0.22121 cal. bei 100° (korr.). W. F. G. Swann (*Proc. Roy. Soc.* [A] **82**, 147, *C.-B.* **1909** I, 1921).

Zu S. 628, Z. 13 v. u. — C_p/C_v nimmt zwischen 0° und 500° um 3.5% ab. C_v wächst zwischen 0° und 500° um ungefähr 29%. R. Fürstenau (*Ann. Phys.* [4] **27**, (1908) 735; *C.-B.* **1909** I, 254).

6) *Wärmeleitungsvermögen.* — Zu S. 629, Z. 26 v. u. — G. W. Todd (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, (1909) 19; *C.-B.* **1910** I, 231); Fr. Soddy u. A. J. Berry (*Proc. Roy. Soc.* [A] **83**, 254; *C.-B.* **1910** I, 1774).

Zu S. 629, Z. 16 v. u. — Zu W. Nernst anfügen: *J. Chim. Phys.* **8**, 228; *C.-B.* **1910** II, 436.

7. *Verhalten gegen Wärmestrahlen.* — Zu S. 629, letzte Zeile. — E. von Bahr (*Ann. Phys.* [4] **29**, 780; *C.-B.* **1909** II, 580).

λ) *Dampfspannung.* — Zu S. 630, Z. 25 v. o. — S. a. K. MEYER geb. BJERRUM (*Z. physik. Chem.* **71**, 325; *C.-B.* **1910** I, 1674). Bei CO_2 scheint keine merkliche Molekularassoziation einzutreten. H. v. JÜPTNER (*Z. physik. Chem.* **63**, 579; *C.-B.* **1908** II, 1849).

ν) *Elektrisches Verhalten.* — Zu S. 631, Z. 16 v. o. — Hg ladet sich gegen CO_2 positiv auf. A. BECKER (*Ann. Phys.* [4] **29**, 909; *C.-B.* **1909** II, 956). — Dämpfung elektrischer Schwingungen beim Funkenübergang in CO_2: C. RICHTER (*Physikal. Z.* **10**, 703; *C.-B.* **1909** II, 1786). — Elektrizitätsträger in CO_2: A. BECKER (*Ann. Phys.* [4] **31**, 98; *C.-B.* **1910** I, 715).

Zu S. 631, Z. 15 v. u. — Die Zers. des trockenen CO_2 in CO und O durch stille elektrische Entladung hängt ihrer Größe nach von dem Grade des Trocknens, der Intensität der Entladung und der Gestalt des Gefäßes ab, wächst aber immer mit abnehmendem Drucke. So beträgt sie bei 30 mm 48%, bei 700 mm 3%. Andererseits wird feuchtes CO_2 bei wachsendem Drucke in steigendem Maße (bei 50 mm zu 3%, bei 700 mm zu 14%) zers. Im feuchten Gase scheint daher die Entladung bei niedrigem Drucke wie ultraviolettes Licht, bei höherem Drucke wie die Funkenentladung zu wirken. A. HOLT JUN. *Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 271; *J. Chem. Soc.* **95**, (1909) 30; *C.-B.* **1909** I, 840).

Zu S. 632, Z. 17 v. u. — Bei den korrespondierenden Tempp. 0.875 und 0.921 = 1.61 und 1.55. H. HAPPEL (*Physikal. Z.* **10**, 687; *C.-B.* **1909** II, 1611).

π) *Löslichkeit, Absorption und Okklusion.* — Zu S. 633, Z. 18 v. u. — Für ungefähr 96%ig. H_2SO_4 ist bei 20.2° A = 92.28 (P = 174.9) bzw. 92.27 (P = 130.5). (A = 100.α; P = Absorptionsdruck). CHR. BOHR (*Z. physik. Chem.* **71**, 48; *C.-B.* **1910** I, 1414). S. a. J. MAI (*Ber.* **41**, (1908) 3901; *C.-B.* **1909** I, 41).

Zu S. 636, Z. 13 v. o. — Beim Lösen von CO_2 in $CHCl_3$ zeigt sich deutlich eine geringe chemische Einw. F. DOLEZALEK (*Z. physik. Chem.* **71**, 191; *C.-B.* **1910** I, 982).

Zu S. 636, Z. 14 v. u. — S. a. A. E. M. GEDDES (*Ann. Phys.* [4] **29**, 797; *C.-B.* **1909** II, 592); J. F. HOMFRAY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, 99; *Z. physik. Chem.* **74**, 129; *C.-B.* **1910** II, 1019).

Zu S. 641, Z. 26 v. o. — Löst sich weder in festem noch in fl. Kupfer. A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR (*Ber.* **43**, 893; *C.-B.* **1910** I, 1680).

b) *Physikalische Eigenschaften des flüssigen CO_2.* α) *Verschiedenes.* — Zu S. 642, Z. 3 v. o. — Wenn Gas und Fl. miteinander im Gleichgewichte stehen, lösen schwache Erschütterungen Nebel aus, die zugleich mit den Erschütterungen verschwinden; bei starken Erschütterungen hält der Nebel länger an und erscheint dichter. W. P. BRADLEY, A. W. BROWNE u. C. F. HALE (*Phys. Rev.* **26**, (1908) 470; *C.-B.* **1909** II, 252).

γ) *Thermisches. Siedepunkt.* — Zu S. 643, Z. 14 v. u. — 148° (absol.; bei p = 5 cm). J. F. HOMFRAY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **84**, 99; *Z. physik. Chem.* **74**, 129; *C.-B.* **1910** II, 1019).

F. Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Äther. a) *Verhalten des gasförmigen CO_2 gegen Wasser.* α) *Absorption durch Wasser.* — Zu S. 648, Z. 20 v. o. — Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Löslichkeit: FR. L. USHER (*J. Chem. Soc.* **97**, 66; *C.-B.* **1910** I, 1007). — Einfluß von Kolloiden und feinen Suspensionen auf die Löslichkeit: A. FINDLAY u. H. J. M. CREIGHTON (*J. Chem. Soc.* **97**, 536; *C.-B.* **1910** I, 1682); A. FINDLAY u. W. H. HARBY (*Z. Chem. Ind. Koll.* **3**, (1908) 169; *C.-B.* **1909** I, 258). — Geschwindigkeit der Abgabe und Aufnahme von CO_2 durch Wasser: J. MEYER (*Z. Elektrochem.* **15**, 249; *C.-B.* **1909** I, 1751); W. A. ROTH (*Z. Elektrochem.* **15**, 328; *C.-B.* **1909** I, 1988).

β) *Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösung.* — Zu S. 650, erste Zeile. — Jonisationskonstante bei 18°: $HCO_3' + H^{\cdot} = 3.0 \times 10^{-7}$. G. A. ABOTT u. W. C. BRAY (*J. Am. Chem. Soc.* **31**, 729; *C.-B.* **1909** II, 894).

G. Chemisches Verhalten. a) *Des gasförmigen CO_2.* α) *Verhalten beim Erhitzen.* — Zu S. 656, Z. 3 v. o. — Dissoziation des CO_2 in der CO-Knallgasflamme: F. HABER u. R. LE ROSSIGNOL (*Z. physik. Chem.* **66**, 181; *C.-B.* **1909** I, 1471).

γ) *Gegen Elemente.* — Zu S. 656, vorletzte Zeile. — CO_2 läßt sich durch H bei Ggw. von Ni und Pd als Kontaktsubstanz bei 95° bis 100° nicht zu

H.CHO reduzieren. Bei höherer Temp. tritt B. von CH_4 und C_2H_4 auf, wobei CO_2 durch C erst zu CO reduziert wird. E. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 1588; *C.-B.* **1909** I, 735).

Zu S. 657, Z. 8 v. u. — Bei der Einw. von CO_2 und H auf Fe bei Rotglut wird das CO_2 durch das Fe, das sich hierbei oxydiert, teilweise zu CO reduziert. A. GAUTIER u. P. CLAUSMANN (*Compt. rend.* **151**, 355; *C.-B.* **1910** II, 1040).

Zu S. 657, Z. 5 v. u. — Nach P. SABATIER u. J. B. SENDERENS anfügen: S. a. M. MAYER, F. HENSELING, V. ALTMAYER u. J. JACOBY.

Zu S. 659, Z. 24 v. o. — Liefert durch J bei Ggw. von NH_3 und Ätzalkali Jodoform. G. GUÉRIN (*J. Pharm. Chim.* [6] **29**, 54; *C.-B.* **1909** I, 734).

Zu S. 661, Z. 6 v. o. — Liefert durch Mg-Pulver neben amorphem C immer beträchtliche Mengen von Graphit. H. RUSSEL ELLIS (*Chem. N.* **98**, (1908) 309; *C.-B.* **1909** I, 343).

Zu S. 662, Z. 8 v. o. — Wird durch Hg-Dampf in Ggw. von Spuren von Feuchtigkeit unter Abscheidung von C zers. W. VON BOLTON (*Z. Elektrochem.* **16**, 667; *C.-B.* **1910** II, 1030).

Zu S. 662, Z. 15 v. o. — Die Zerstäubung verläuft wahrscheinlich nach: $4CO_2 + Jr \rightleftarrows 4CO + JrO_4$. Eine mäßige Verminderung des CO_2-Drucks (z. B. auf $^1/_2$ oder $^1/_4$ Atm.) bringt ziemlich konstant eine Vermehrung der Zerstäubung hervor, niedere Druckabnahme eine Verminderung. F. EMICH (*Monatsh.* **29**, (1908) 1077; *C.-B.* **1909** I, 521).

ι) *Gegen Oxyde und Salze.* — Zu S. 664, Z. 3 v. u. — Einw. auf einige Metallhydroxyde unter Druck bei 0°: F. K. CAMERON u. W. O. ROBINSON (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 561; *C.-B.* **1909** I, 60).

Zu S. 665, Z. 7 v. o. — Beim Einleiten von CO_2 in wss. Lsgg. von KNO_2 erfolgt geringe Zers. Das Gas kann Spuren von N_2O_3 (weniger als 0.005 mg auf 1 l CO_2) mit sich fortführen. E. R. MARLE (*Chem. N.* **99**, 160; *C.-B.* **1909** I, 1906).

Zu S. 666, Z. 21 v. o. — Existenz von Karbonophosphaten in der Milch: A. BARILLÉ (*Compt. rend.* **148**, 344; **149**, 356; *J. Pharm. Chim.* [6] **30**, 444; *C.-B.* **1909** I, 1103; II, 1485; **1910** I, 466).

λ) *Gegen organische Verbindungen.* — Zu S. 668, Z. 21 v. u. — Bindung durch Alkohole, Zucker und Oxysäuren: M. SIEGFRIED u. S. HOWWJANZ (*Z. physiol. Chem.* **59**, 376; *C.-B.* **1909** I, 1799).

Zu S. 669, Z. 30 v. u. — Absorption in p-Azoxyphenetol: J. F. HOMFRAY (*J. Chem. Soc.* **97**, 1669; *C.-B.* **1910** II, 1020). — Kondensationserscheinungen bei Mischungen von CO_2 und Urethan: PH. KOHNSTAMM u. J. CHR. REEDERS (*Arch. néerland.* [2] **15**, 161; *C.-B.* **1910** II, 127).

Zu S. 669, Z. 19 v. u. — Verhalten gegen Seifen-Lsgg.: G. FENDLER u. O. KUHN (*Z. angew. Chem.* **22**, 107; *C.-B.* **1909** I, 956).

b) *Chemisches Verhalten der wässrigen Lösung von CO_2.* — Zu S. 671, Z. 22 v. o. — F. HENRICH (*Z. prakt. Geol.* **18**, 85; *C.-B.* **1910** I, 1987).

K. Physiologisches Verhalten. — Einw. auf den tierischen Organismus. — Zu S. 673, Z. 11 v. o. — K. SPIRO u. L. J. HENDERSON (*Biochem. Z.* **15**, 114; *C.-B.* **1909** I, 667); E. LAQUEUR (*C.-B. Physiol.* **22**, 717; *C.-B.* **1909** I, 1026); R. S. LILLIE (*Am. J. Physiol.* **24**, 14; *C.-B.* **1909** I, 1774); G. GALEOTTI u. E. SIGNORELLI (*Atti dei Linc.* [5] **18**, (1909) II, 643; *C.-B.* **1910** I, 940); H. REUSS (*Z. Biol.* **53**, 555; *Ber. bayer. biol. Vers.-Stat. München* **2**, 89; *C.-B.* **1910** I, 1440 u. 1441).

Zu S. 673, Z. 17 v. o. — Wrkg. des CO_2-Druckes auf die O-Absorption des Hämoglobins: J. BARCROFT u. W. O. R. KING (*J. Physiol.* **39**, (1909) 374; *C.-B.* **1910** I, 846).

Einfluß auf Schmetterlingspuppen. — Zu S. 673, Z. 19 v. o. — Zu M. GRÄFIN VON LINDEN anfügen: (*Arch. Anat. Physiol., Physiol. Abt.* **1909**, 34; *C.-B.* **1909** I, 1426); E. TH. v. BRÜCKE (*Arch. Anat. Physiol., Physiol. Abt.* **1908**, 431; **1909**, 204; *C.-B.* **1909** I, 392; II, 1360).

Zu S. 673, Z. 22 v. o. — Relative Unschädlichkeit des CO_2 bei der künstlichen Bebrütung: LOURDEL (*Compt. rend.* **148**, 1059; *C.-B.* **1909** II, 228).

Zu S. 673, Z. 29 v. o. — Zerlegung durch einen Mikroorganismus: M. W. BEIJERINGK u. D. C. J. MINKMAN (*C.-B. Bakteriol.* **25** II, 30; *C.-B.* **1909** II, 2188).

Assimilation. — Zu S. 676, Z. 15 v. u. — TH. BOKORNY (*Arch. Physiol.* **125**, (1908) 467; **128**, (1909) 565; *C.-B.* **1909** I, 89; II, 720); W. HAUSMANN (*Biochem. Z.* **16**, 294; *C.-B.* **1909** I, 1419); R. COMBES (*Compt. rend.* **148**, 790; **150**, 1186 u. 1532; *C.-B.* **1909** I, 1588; **1910** II, 98 u. 399); H. EULER (*Z. physiol. Chem.* **59**, 122; *C.-B.* **1909** I, 1490; *Ark. Kem. Min.* **3**, Nr. 17, 1; *C.-B.* **1909** II, 996); N. T. DELEANO (*Biochem. Z.* **17**, 225; *C.-B.* **1909** I, 1894); A. HÉBERT u. A. KLING (*Compt. rend.* **149**, 230; *C.-B.* **1909** II, 1356); A. MÜNTZ u. H. GAUDECHON (*Compt. rend.* **149**, 190; *C.-B.* **1909** II, 2031); D. THODAY (*Proc. Roy. Soc.* [B] **82**, (1909) 1 u. 421; *C.-B.* **1910** I, 545; II, 1065).

L. Verwendung. a) *Des gasförmigen.* — Zu S. 677, Z. 6 v. o. — L. SARASON (*D. R.-P.* 206508 (1905); *C.-B.* **1909** I, 1063).

Zu S. 677, Z. 24 v. u. — Zum Keimfreimachen von mit Watte beschickten Filtern für Luft und andere Gase. FR. PAMPE (*D. R.-P.* 206802 (1906); *C.-B.* **1909** I, 1214). — Zum Fällen der Humusstoffe aus Ablaugen bei der Natroncellulosefabrikation. E. L. RINMAN (*D. R.-P.* 222302 (1909); *C.-B.* **1910** II, 52). — Zur Düngung. E. A. MITSCHERLICH (*Landw. Jahrbb.* **39**, 157; *C.-B.* **1910** I, 678).

b) *Des flüssigen.* — Zu S. 678, Z. 9 v. o. — Verwendung der CO_2-Bomben des Handels im Unterricht: R. DANNEBERG (*Z. physik.-chem. Unterr.* **22**, (1909) 374; *C.-B.* **1910** I, 895).

M. Karbonate. b) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 680, Z. 12 v. o. — Hier einfügen: 8^a. Die wss. Lsgg. von Oxalaten werden durch Platinmohr in Karbonate verwandelt. DÖBEREINER (*Ann.* **14**, (1835) 14).

c) *Technische Darstellung.* — Zu S. 680, Z. 8 v. u. — Gewinnung von Alkalikarbonaten aus Alkalichloriden: CL. N. RIJBER (*D. R.-P.* 207701 (1908); *C.-B.* **1909** I, 1280).

Zu S. 681, Z. 18 v. o. — Zur Gewinnung von Alkalikarbonaten werden künstliche Zeolithe mit Lsgg. von $(NH_4)_2CO_3$ behandelt. J. D. RIEDEL (*D. R.-P.* 225098 (1906); *C.-B.* **1910** II, 698).

e) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 681, vorletzte Zeile. — Nach J. A. MÜLLER anfügen: DE FORCRAND (*Compt. rend.* **146**, 511; *C.-B.* **1908** I, 1522).

f) *Verhalten bei der Elektrolyse.* — Zu S. 682, Z. 4 v. u. — E. H. RIESENFELD u. B. REINHOLD (*Ber.* **42**, (1909) 4377; *C.-B.* **1910** I, 4). S. a. R. WOLFFENSTEIN (*Ber.* **43**, 639; *C.-B.* **1910** I, 1217).

Zu S. 682, Z. 3 v. u. — Elektrode zur Messung der Konz. der CO_3''-Ionen: J. E. SPENCER u. M. LE PLA (*Z. anorg. Chem.* **65**, 10; *C.-B.* **1910** I, 496).

h) *Chemisches Verhalten.* α) *Der festen Salze.* 1. *Beim Erhitzen.* — Zu S. 683, Z. 4 v. o. — Angenäherte Dissoziationstempp.: $CaCO_3$ (Aragonit) + 1160°, Li_2CO_3 + 1535°, $SrCO_3$ + 1637°, $BaCO_3$ + 1842°. Siedetempp.: $CaCO_3$ 886°, Li_2CO_3 1200°, $SrCO_3$ 1284°, $BaCO_3$ 1450°. DE FORCRAND.

2. *Gegen Elemente.* — Zu S. 683, Z. 6 v. u. — $BaCO_3$ läßt sich durch Erhitzen mit Na in BaO und C verwandeln. Man schm. in einem ROSE'schen Tiegel etwas $BaCl_2$ mit Zusatz von 20% $BaCO_3$ und läßt es unter Schwenken des Tiegels so erstarren, daß die Wände mit fester, schützender Schmelze bedeckt sind. Darauf läßt man vollständig erkalten, bringt ein Stück Na hinein, bedeckt mit pulverigem $BaCO_3$ und erhitzt in N zehn Minuten auf einem Gasbrenner. Die vollständig schwarze M. hinterläßt nach Behandeln mit HCl die schwarzen Anteile des ersichtlich nach: $BaCO_3 + 4Na = BaO + C + 2Na_2O$ gebildeten C. Der N dient lediglich dazu, den Zutritt der Luft und ein Verbrennen der Kohle zu verhindern. F. HABER u. ST. TOLLOCZKO (*Z. anorg. Chem.* **41**, 413; *C.-B.* **1904** II, 1364).

Zu S. 683, Z. 5 v. u. — Die Karbonate des Mg, Ca, Sr, Ba, Cd und NH_4 liefern durch Mg-Pulver neben amorphem C immer beträchtliche Mengen von Graphit. H. Russel Ellis (*Chem. N.* **98**, (1908) 309; *C.-B.* **1909** I, 343).

3. *Gegen Wasser und Säuren.* — Zu S. 684, S. 12 v. o. — $CaCO_3$ löst sich als Kreide oder Kalkspat in nicht zu wenig konz. H_2SO_4 recht gut bei 100°; $SrCO_3$ ist bedeutend schwerer l.; $BaCO_3$ gibt noch zufriedenstellende Resultate; $3MgCO_3,Mg(OH)_2,3H_2O$ wird nur in ganz kleinen Mengen aufgenommen. J. Mai (*Ber.* **41**, (1908) 3903; *C.-B.* **1909** I, 41).

Zu S. 684, Z. 26 v. u. — Lösende Wrkg. des CO_2 auf Karbonate von Schwermetallen: E. E. Free (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1366; *C.-B.* **1908** II, 1495); C. A. Seyler (*Analyst* **33**, (1908) 454; *C.-B.* **1909** I, 402).

4. *Sonstiges Verhalten.* — Zu S. 684, Z. 6 v. u. — Erhitzt man eine wss. Lsg. von KNO_3 mit $BaCO_3$, so findet in geringem Maße Umsetzung statt, mit $SrCO_3$ keine. $NaNO_3$ reagiert in wss. Lsg. schwach, aber deutlich mit $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$, $PbCO_3$, $ZnCO_3$, $CdCO_3$, nicht mit $NiCO_3$ oder $CoCO_3$. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1910**, 31; *C.-B.* **1910** I, 1684). Beim Erhitzen von $SrCO_3$ mit 2 bis 3 T. $NaNO_3$ auf 325° und bei 32-stündigem Erhitzen mit überschüssigem KNO_3 und W. auf dem Wasserbade entstehen geringe Mengen $Sr(NO_3)_2$. W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1910**, 162; *C.-B.* **1910** I, 2008). — Zers. von Karbonaten durch Erhitzen mit $NaPO_3$: W. Böttger u. Th. Babenkoff (*Z. anal. Chem.* **49**, 487; *C.-B.* **1910** II, 864). — Einw. von Na_2CO_3 auf unl. Karbonate: W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1910**, 512; *C.-B.* **1910** II, 716). — Einw. von $LiNO_3$ auf unl. Karbonate: W. Oechsner de Coninck (*Bull. Acad. Belg.* **1910**, 332; *C.-B.* **1910** II, 545).

β) *Chemisches Verhalten der gelösten Salze. 2. Gegen H_2O_2 und Peroxyde.* — Zu S. 687, Z. 5 v. o. — S. a. E. H. Riesenfeld u. B. Reinhold (*Ber.* **42**, (1909) 4377; *C.-B.* **1910** I, 4).

N. Nachweis und Bestimmung des CO_2, der Karbonate und Perkarbonate.

a) *Nachweis.* — Auf S. 687 ist hinter Z. 17 v. o. einzufügen:

3a. *In Wasser.* — L. Bitter (*Hyg. Rdsch.* **19**, 633; *C.-B.* **1909** II, 63). Weitere Literatur s. S. 689.

b) *Bestimmung.* 2. *In der Luft.* — Zu S. 688, Z. 4 v. o. bis Z. 11 v. u. — Alphabetisch einfügen: S. H. Davies u. B. G. Mc Lellan (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 232; *C.-B.* **1909** I, 2013); M. Hahn (*Gesundh.-Ing.* **31**, (1908) 693; *C.-B.* **1909** I, 214); A. Marsden (*Chem. N.* **101**, 146; *C.-B.* **1910** I, 1640); R. Ross u. J. Race (*Chem. N.* **101**, 203; *C.-B.* **1910** I, 2139); Spitta u. R. Heise (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **34**, 77; *C.-B.* **1910** I, 1741).

5. *In Wässern.* — Zu S. 689, Z. 28 v. o. bis Z. 19 v. u. — Alphabetisch einfügen: L. Bitter (*Hyg. Rdsch.* **19**, 633; *C.-B.* **1909** II, 63); K. Charitschkow (*Chem. Ztg.* **33**, 670; *C.-B.* **1909** II, 592); F. Guth (*Gesundh.-Ing.* **31**, (1908) 737; *C.-B.* **1909** I, 42).

Auf S. 690 ist hinter Z. 29 v. u. einzufügen:

7a. *Im Blut.* — A. Krogh (*Skand. Arch. Physiol.* **20**, (1908) 259 u. 279; **23**, (1910) 193 u. 248; *C.-B.* **1908** I, 1085; **1910** I, 1441 u. 1442); W. Dibbelt (*Arbb. a. d. Geb. d. patholog. Anat. u. Bakteriol.* **6**, (1908) 228; *C.-B.* **1909** I, 49).

Auf S. 690 ist hinter Z. 7 v. u. einzufügen:

16. *In Galmeiarten und Rohblenden.* — K. Voigt (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 2280; *C.-B.* **1910** I, 56).

17. *Im Organbrei.* — O. Hanssen (*Biochem. Z.* **23**, (1909) 433; *C.-B.* **1910** I, 546).

18. *Mit Berthelots Bombe.* — E. Grafe (*Biochem. Z.* **24**, 277; *C.-B.* **1910** I, 1748).

c) *Spezielle Bestimmungsmethoden für Karbonate.* 5. *Maßanalytische.* — Zu S. 691, Z. 26 v. u. — A. Vesterberg (*Z. physik. Chem.* **70**, 551; *C.-B.* **1910** I, 1385).

6. *Bestimmung kleiner Mengen.* — Zu S. 691, Z. 20 v. u. — O. WARBURG (*Z. physiol. Chem.* **61**, 261; *C.-B.* **1909** II, 1380).

Auf S. 692 ist hinter Z. 16 v. o. einzufügen:

16. *In Ggw. von Nitriten, Sulfiden oder Sulfiten mittels $K_2Cr_2O_7$.* — E. R. MARLE (*J. Chem. Soc.* **95**, 1491; *C.-B.* **1909** II, 1591).

d) *Bestimmung der Perkarbonate.* — Zu S. 692, Z. 21 v. o. — E. H. RIESENFELD u. B. REINHOLD (*Ber.* **42**, (1909) 4377; *C.-B.* **1910** I, 4); S. TANATAR (*Ber.* **43**, 127 u. 2149; *C.-B.* **1910** I, 505; II, 545); E. H. RIESENFELD (*Ber.* **43**, 566; *C.-B.* **1910** I, 993).

e) *Apparate zur Bestimmung von CO_2 und Karbonaten.* — Zu S. 692, Z. 25 v. o. bis S. 693, Z. 6 v. u. — Alphabetisch einfügen: T. AURELJ (*Boll. Chim. Farm.* **48**, 677; *C.-B.* **1909** II, 2036); G. CALVI (*Giorn. Farm. Chim.* **59**, 289; *C.-B.* **1910** II, 833); A. E. HILL (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 182; *C.-B.* **1909** I, 810); KUNTZE (*Chem. Ztg.* **34**, 830; *C.-B.* **1910** II, 834); M. S. LOSANITSCH (*Ber.* **42**, 237; *C.-B.* **1909** I, 613); K. MAKOSHI (*J. Pharm. Soc. Japan* **1909**, Heft 331; *C.-B.* **1909** II, 2109); M. E. POZZI-ESCOT (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **26**, (1908) 267; *C.-B.* **1909** I, 400); H. H. STEPHENSON (*Chem. N.* **101**, 61; *C.-B.* **1910** I, 1052); H. STOLTZENBERG (*Z. angew. Chem.* **22**, (1908) 305; *Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1204; *C.-B.* **1909** I, 810; **1910** I, 222); M. J. STRITAR (*Chem. Ztg.* **33**, 264; *C.-B.* **1909** I, 1133).

Zu S. 694, Z. 16 v. o. — LUFTUNTERSUCHUNGSAPPARAT „YORK" (*Chem. N.* **99**, 217; *C.-B.* **1909** I, 2012). — *Carbonodoseur* (Apparat zur Bestimmung des in der Milch unter verschiedenen Formen enthaltenen CO_2): A. BARILLÉ (*J. Pharm. Chim.* [6] **30**, (1909) 452; *C.-B.* **1910** I, 466).

VI. Acetate.

B. *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 695, Z. 27 v. u. — 5. C_2H_5OH wird mit Luft in Ggw. von (durch Einw. von Al auf Alkalibleioxyd dargestelltem) Pb-Schwamm als O-Überträger voroxydiert und hierauf in dem Anodenraum einer elektrolytischen Zelle weiter oxydiert. Die gebildete Säure wird in den Kathodenraum zur B. von Acetat gebracht. CH. H. JACOB (*D. R.-P.* 218863 (1908); *C.-B.* **1910** I, 971).

E. *Chemisches Verhalten.* d) *Einw. von Elementen und Verbb.* — Zu S. 698, Z. 15 v. u. — Acetate absorbieren bis zu 29% SO_2. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING (*D. R.-P.* 212902 (1907); *C.-B.* **1909** II, 1095).

Zu S. 699, Z. 9 v. o. — Auf normale Acetate wirkt $KMnO_4$ in der Kälte kaum ein, in der Wärme wird, besonders in Ggw. von freiem Alkali, $H_2C_2O_4$ gebildet. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 8, 390; *J. B.* **1867**, 335; *C.-B.* **1868**, 305).

G. *Nachweis, Bestimmung und Trennung der Essigsäure und der Acetate.* a) *Der freien Säure.* α) *Nachweis.* — 11. *Von Mineralsäuren im Essig.* — Zu S. 700, Z. 22 v. o. — F. UTZ (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] **11**, 326; *C.-B.* **1909** I, 405); L. MEDRI (*Boll. Chim. Farm.* **48**, 331; *C.-B.* **1909** II, 312).

β) *Bestimmung.* — 2. *Titrimetrische.* — Zu S. 700, Z. 27 v. u. — J. RYŠAVY u. R. HAC (*Chem. Ztg.* **33**, 57; *C.-B.* **1909** I, 589); P. A. W. SELF (*Pharm. J.* [4] **29**, (1909) 729; *C.-B.* **1910** I, 383).

7. *Im Essig* (Wertbestimmung der verschiedenen Essige). — Zu S. 701, Z. 23 v. o. — F. W. RICHARDSON u. J. L. BOWEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, 836; *C.-B.* **1906** II, 1361); H. FRINGS JR. (*D. Essigind.* **12**, 265; *C.-B.* **1908** II, 1122); F. REPITON (*Monit. scient.* [4] **23** I, 172; *C.-B.* **1909** I, 1201); WITTE (*Z. öffentl. Chem.* **15**, 123; *C.-B.* **1909** I, 1665); H. C. GORE (*Chem. N.* **101**, 5; *C.-B.* **1910** I, 761).

VII. Oxalate.

B. *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 703, Z. 6 v. o. — Formiate werden im luftverd. Raume auf weniger als 360° erhitzt. Die Rk. verläuft glatt schon bei 280°. ELEKTROCHEM. WERKE (*D. R.-P.* 204895 (1906); *C.-B.* **1909** I, 326).

C. *Allgemeine physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 703, Z. 24 v. u. — Beweglichkeit des Oxalations: F. KOHLRAUSCH (*Z. Elektrochem.* **13**, 333; *C.-B.* **1907** II, 512). — Oxydationspotential des Oxalations: C. SCHAPER (*Z. physik. Chem.* **72**, 308; *C.-B.* **1910** II, 12).

D. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 705, Z. 4 v. o. — Nach R. VIDAL anfügen: *D. R.-P.* 95340 (1897); *C.-B.* **1898** I, 542.

G. *Nachweis und Bestimmung der Oxalsäure und Oxalate.* a) *Der freien Säure.* α) *Nachweis.* — Zu S. 706, Z. 33 v. u. — Nach A. GUNN anfügen: T. NATH DAS (*Chem. N.* **99**, 302; *C.-B.* **1909** II, 561).

β) *Bestimmung.* 3. *Titrimetrische.* γ) Mit $KMnO_4$. — Zu S. 706, vorletzte Zeile. — K. SCHRÖDER (*Z. öffentl. Chem.* **15**, 321; *C.-B.* **1909** II, 1698).

9. *Im Harn.* — Zu S. 707, Z. 16 v. o. — H. MAC LEAN (*Z. physiol. Chem.* **60**, 20; *C.-B.* **1909** II, 70).

Auf S. 707 hinter Z. 16 v. o. einfügen:

10. *In Ggw. von Phenolen*: E. HAILER (*Arb. Kais. Ges.-Amt* **38**, 500; *C.-B.* **1910** I, 1039).

VIII. Tartrate.

A. *Racemate; Traubensaure Salze.*

a) *Bildung und Darstellung.* — Zu S. 708, letzte Zeile. — 3. Durch Vereinigung von d- und l-Tartrat. [Vgl. S. 710 u. 718].

b) *Eigenschaften.* — Zu S. 708, Z. 13 v. o. — Sind in den meisten Fällen triboluminescent. Eine allgemeine Gesetzmäßigkeit scheint nicht zu bestehen. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **147**, 11; *C.-B.* **1908** II, 664). S. a. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **34**, 1820; *C.-B.* **1901** II, 257).

Zu S. 708, Z. 9 v. u. — Kristallisiert man ein inaktives Gemisch von Ammonium-Natrium-d- und l-Tartrat aus wss. Lsgg. von Dextrose bei gewöhnlicher Temp., so überwiegt in den ersten Anschüssen das d-Tartrat bedeutend. FR. ST. KIPPING u. WM. J. POPE (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 113; *C.-B.* **1898** II, 4). Man kann an Stelle der Dextrose auch Lävulose zur Lsg. des Racemats zusetzen, um in fast allen Fällen sehr reines d-Tartrat zu erhalten; auch genügt es, die Lsg. des Racemats in offenen Gefäßen eindunsten zu lassen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Lsgg. in offenen Gefäßen durch den Laboratoriumsstaub geimpft werden; andererseits ist es aber nicht ausgeschlossen, daß diese Erscheinungen auf geringe Mengen von Rechtsweinsäure zurückzuführen sind, die allem Anschein nach nur sehr schwer von der Traubensäure abzutrennen sind. FR. ST. KIPPING u. WM. J. POPE (*J. Chem. Soc.* **95**, 103; *C.-B.* **1909** I, 1089). Impft man Lsgg. von d,l-Ammoniumnatriumtartrat mit Kristallpulver von Asparagin, so scheidet sich sofort reines d-Tartrat aus. Wegen des Isomorphismus von K, Na, NH_4 usw. bewirkt optisch aktives Alkalisalz der Weinsäure (Seignettesalz, $K_2H_4C_4O_6$, $Na_2H_4C_4O_6$ und $KH_5C_4O_6$) in übersättigten Lsgg. des d,l-Ammoniumnatriumtartrats gleichfalls die Abscheidung von nur einer Komponenten, und zwar derjenigen, deren Drehungsvermögen mit demselben Zeichen begabt ist wie der benutzte Impfkristall. Auf dem vorsichtig eingesenkten Kristalle wächst das sich abscheidende Salz an. Die übersättigten Lsgg. des d,l-Ammoniumnatriumtartrats scheiden beim Animpfen mit gepulverten Kriställchen des gewöhnlichen Ammoniummalats ausschließlich das rechtsdrehende Salz aus. Beim Einimpfen von aktivem Ammoniumkaliumtartrat oder $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ scheidet sich die mit gleichem Drehungszeichen begabte Komponente ab. Die Trennung der Komponenten gelingt selbst mit Stoffen, die kein asymmetrisches C-Atom besitzen, wie z. B. mit Glycocoll. J. OSTROMISSLENSKY (*Ber.* **41**, 3035; *C.-B.* **1908** II, 1163).

Auf S. 708 ist hinter der letzten Zeile einzufügen:

b[1]) *Physiologisches Verhalten:* L. KARCZAG (*Z. Biol.* **53**, (1909) 218; *C.-B.* **1910** I, 556).

B. *Rechtstartrate; d-Tartrate; gewöhnliche Tartrate.*

b) *Eigenschaften.* α) *Kristallisation.* — Zu S. 710, Z. 17 v. u. — Ammonium-Natrium-d-und l-tartrat treten nur oberhalb 27° zur racemischen Verb. zusammen. Unterhalb 27° kristallisieren die beiden Formen getrennt, aber in gleich großen Mengen. (S. a. S. 900). FR. ST. KIPPING u. WM. J. POPE (*Proc. Chem. Soc.* **1897/98**, Nr. 113; *C.-B.* **1898** II, 4). S. a. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **148**, 537; *C.-B.* **1909** I, 1219). — Sind in den meisten Fällen triboluminescent. Eine allgemeine Gesetzmäßigkeit scheint nicht zu bestehen. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **147**, 11; *C.-B.* **1908** II, 664). S. a. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **34**, 1820; *C.-B.* **1901** II, 257).

Auf S. 714 ist hinter Z. 6 v. u. einzufügen:

b[1]) *Physiologisches Verhalten.* — L. KARCZAG.

c) *Konstitution.* — Zu S. 715, Z. 11 v. u. — P. QUINET (*Bull. soc. chim.* [4] 7, 105; *C.-B.* **1910** I, 1345).

d) *Nachweis, Bestimmung und Trennung der Weinsäure und Tartrate.* α) *Nachweis.* —

Auf S. 716 ist hinter Z. 11 v. o. einzufügen:

6a. Mit Pyrogallol. O. CARLETTI (*Boll. Chim. Farm.* **48**, 441; *C.-B.* **1909** II, 934).

15. *In und neben Zitronensäure.* — Zu S. 716, Z. 28 v. u. — J. RUTHERFORD HILL (*Pharm. J.* [4] **30**, 245; *C.-B.* **1910** I, 1293).

β) *Bestimmung.* — 1. *Allgemeines.* — Zu S. 716, Z. 6 v. u. — A. KLING (*Compt. rend.* **150**, 616; *Bull. soc. chim.* [4] **7**, 567; *C.-B.* **1910** I, 1645; II, 691).

5. *Im Wein.* — Zu S. 717, Z. 24 v. o. — Nach W. MESTREZAT anfügen: *J. Pharm. Chim.* [6] **29**, 9; *C.-B.* **1909** I, 693.

Zu S. 717, Z. 24 v. o. — S. THOMAS (*Ann. falsif.* **1**, (1908) 11; *C.-B.* **1909** II, 735); L. SÉMICHON u. J. BOSC (*Ann. falsif.* **1**, (1908) 67; *C.-B.* **1909** II, 735); A. KLING; C. BÉIS (*Bull. soc. chim.* [4] **7**, 697; *C.-B.* **1910** II, 999).

6. *In Weinsäurerohmaterialien* (*Weinstein, Weinhefe usw.*) — Zu S. 717, Z. 15 v. u. — Zu P. CARLES anfügen: *J. Pharm. Chim.* [6] **29**, 381; *Bull. soc. chim.* [4] **5**, 567; *Z. anal. Chem.* **48**, 459; *C.-B.* **1909** I, 1907; II, 564.

Zu S. 717, Z. 14 v. u. — C. BEYS (*Compt. rend.* **150**, 1250; *C.-B.* **1910** II, 246). — Die vom 7. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu London 1909 vereinbarten Methoden für die Analyse der Weinsteine: P. CARLES (*Bull. soc. chim.* [4] **7**, 586; *C.-B.* **1910** II, 687).

C. *Linkstartrate; l-Tartrate.*

b) *Eigenschaften.* — Zu S. 718, Z. 26 v. o. — Sind in den meisten Fällen triboluminescent. Eine allgemeine Gesetzmäßigkeit scheint nicht zu bestehen. D. GERNEZ (*Compt. rend.* **147**, 11; *C.-B.* **1908** II, 664).

Zu S. 718, Z. 17 v. u. — Vgl. a. S. 900.

Auf S. 718 ist hinter Z. 17 v. u. einzufügen:

b[1]) *Physiologisches Verhalten.* — L. KARCZAG.

D. *Mesotartrate; Antitartrate; inaktive Tartrate.*

Auf S. 718 ist hinter der letzten Zeile einzufügen:

b[1]) *Physiologisches Verhalten.* — L. KARCZAG.

KOHLENSTOFF UND STICKSTOFF.

I. Cyanide.

Ia. Cyanide im allgemeinen. A. *Bildung und Darstellung.* d) *Mit Hilfe von Stickstoff bzw. Luftstickstoff.* γ) *Unter Verwendung von Metalloxyden und -Karbonaten bzw. anderen Salzen.* — Zu S. 722, Z. 26 v. u. — Zu J. W. Sevan u. J. A. Kendall anfügen: *D. R.-P.* 150088 (1903); *C.-B.* **1904** I, 1113.

Zu S. 724, Z. 31 v. u. — Wie Chloride üben Fluoride eine reaktionsbeschleunigende Wrkg. aus. Da sie in W. swl. bzw. unl. sind, erhält man nach dem Auslaugen der Reaktionsmassen Lsgg. des Cyanids bzw. Oxyds, die leicht auf reine Prodd. verarbeitet werden können. Der höhere F. der Fluoride gestattet die Durchführung der Rk. bei Tempp., die unterhalb des F. der Reaktionsmasse liegen, sodaß die Einw. des N durch Schmelzerscheinungen nicht beeinträchtigt wird, indem durch Zusatz von Fluorid zu den Reaktionsmassen unterhalb der Karbidbildungstemp. ein poröses (bei Anwendung von Chloriden geschm.) Prod. erhalten wird, welches den Durchgang und die Absorption von N erleichtert. Dem nach dem Auslaugen übrig bleibenden Gemische von Fluorid und überschüssiger Kohle braucht nur Erdalkalioxyd bzw. Karbonat beigemengt zu werden, um wiederum eine zur Aufnahme von N fähige M. zu erzielen. N. Caro (*D. R.-P.* 212706 (1907); *C.-B.* **1909** II, 765).

h) *Mit Hilfe von Rhodaniden.* — Zu S. 733, letzte Zeile. — Bei der Reduktion von Rhodaniden durch Zinkstaub treten Verluste ein; man erhält aus der Lsg. kein reines Cyanid, sondern $K_2Zn(CN)_4$. J. T. Conroy (*J. Soc. Chem. Ind.* **15,** 8; *Ber.* **29,** *Ref.* 949; *C.-B.* **1896** I, 694).

Zu S. 734, Z. 14 v. o. — Nach A. E. Hetherington u. E. K. Muspratt anfügen: J. J. Hood u. A. G. Salomon.

Zu S. 734, Z. 28 v. u. — Alkalirhodanide werden bei Rotglut durch eine Legierung von Fe und Zn unter B. von ZnS in Ferrocyanide übergeführt. H. N. Warren (*Chem. N.* **68,** 100; *Ber.* **26,** *Ref.* 753; *C.-B.* **1893** II, 715). S. a. Chem. Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger (*D. R.-P.* 191078 (1905); *C.-B.* **1908** I, 783).

k) *Mit Hilfe von Leuchtgas und anderen Gasgemischen.* — Zu S. 737, Z. 21 v. u. — Zu J. Grossmann anfügen: *J. Soc. Chem. Ind.* **25,** 411; *C.-B.* **1906** II, 833.

Zu S. 739, Z. 8 v. o. — Nach Körting anfügen: Chem. Fabrik Flörsheim, Dr. H. Nördlinger; O. Kaysser (*D. R.-P.* 211237 (1908); *C.-B.* **1909** II, 317); C. Beindl (*D. R.-P.* 216264 (1908); *C.-B.* **1909** II, 2054); J. Dewrance u. H. E. Williams (*D. R.-P.* 224950 (1909); *C.-B.* **1910** II, 698).

Zu S. 739, Z. 12 v. o. — Herstellung eines Alkalicyaniddoppelsalz liefernden Elektrolyten in fester, beständiger Form: A. Barth (*D. R.-P.* 200142 (1906); *C.-B.* **1908** II, 559).

D. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 742, Z. 22 v. u. — Darst. von HCN durch Erhitzen von trockenen oder feuchten Metallcyaniden mit Säuren oder diese abgebenden Salzen bei Ggw. von Wasserdampf oder solchen enthaltenden Gasen: W. Feld (*D. R.-P.* 217272 (1908); *C.-B.* **1910** I, 393).

Zu S. 743, Z. 16 v. u. — Zu R. de Jersey Fleming Struthers anfügen: *Proc. Chem. Soc.* **24,** 179; *C.-B.* **1909** I, 740.

Zu S. 743, Z. 23 v. u. — Beim Erhitzen mit $H.CO_2Na$ wird HCN gebildet. A. C. Vournasos (*Compt. rend.* **150,** 464; *C.-B.* **1910** I, 1416).

Zu S. 743, Z. 7 v. u. — Einw. auf die spontane Oxydation von Cystein: A. P. Mathews u. S. Walker (*J. Biol. Chem.* **6,** 29; *C.-B.* **1909** I, 1857).

Ic. Nachweis, Bestimmung und Trennung von Cyanwasserstoff und Cyaniden. A. *Nachweis.* a) *Von Cyanwasserstoff.* — 1. *Allgemeines.* — Zu S. 746, vorletzte Zeile. — G. Lockemann (*Ber.* **43,** 2127; *C.-B.* **1910** II, 598); J. Moir (*Chem. N.* **102,** 17; *C.-B.* **1910** II, 688).

14. *Im Tabakrauch.* — Zu S. 747, Z. 28 v. u. — J. Tóth (*Chem. Ztg.* **34,** 298; *C.-B.* **1910** I, 1445).

16. *In forensischen Fällen.* — Zu S. 747, Z. 3 v. u. — Zu D. Ganassini anfügen: *C.-B.* **1904** II, 718; *Boll. Chim. Farm.* **46,** 318, 351, 496 u. 538; *C.-B.* **1907** II, 1359.

Zu S. 747, vorletzte Zeile. — Zu A. de Dominicis anfügen: *Boll. Chim. Farm.* **44**, (1905) 737; **45**, (1906) 367; **46**, (1907) 867; *C.-B.* **1906** I, 66; II, 620; **1908** I, 675.

Zu S. 747, letzte Zeile. — G. Venturoli u. A. Finzi (*Boll. Chim. Farm.* **49**, 201; *C.-B.* **1910** II, 175).

b) *Von Cyaniden.* — 4. *Neben Chloriden.* — Zu S. 748, Z. 12 v. o. — W. Böttger (*Z. anal. Chem.* **48**, 356; *C.-B.* **1909** II, 310).

B. *Bestimmung.* a) *Von Cyanwasserstoff.* — 6. *In offizinellen Wässern.* — Zu S. 748, Z. 20 v. u. — G. Guérin u. L. Gonet (*J. Pharm. Chim.* [6] **29**, 234; *C.-B.* **1909** I, 1198); H. Runne (*Ap. Ztg.* **24**, 288, 297, 306, 314, 325, 333, 344 u. 356; *C.-B.* **1909** I, 2029).

b) *Von Cyaniden.* — Zu S. 749, Z. 15 v. o. — Hier einfügen: 14. *In Alkalisulfiden:* Th. Ewan (*J. Soc. Chem. Ind.* **28**, 10; *C.-B.* **1909** I, 944).

c) *Titrimetrische Bestimmung von Cyanwasserstoff und Cyaniden.* — 1. *Allgemeines.* — Zu S. 749, Z. 20 v. o. — E. Rupp u. F. Lehmann (*Pharm. Ztg.* **52**, 1020; *C.-B.* **1908** I, 413).

Auf S. 749 ist hinter Z. 24 v. u. einzufügen:

6. *Mit $NiSO_4$:* H. Grossmann u. L. Hölter (*Chem. Ztg.* **34**, 181; *C.-B.* **1910** I, 1183).

d) *Kolorimetrische Bestimmung.* — Mit Eisen. — Zu S. 749, Z. 22 v. u. — E. Berl u. M. Delpy (*Ber.* **43**, 1430; *C.-B.* **1910** II, 111).

C. *Trennung.* — Analyse der Handelscyanide. — Zu S. 749, Z. 11 v. u. — W. H. Seamon (*Chem. Eng.* **10**, Nr. 3; *Chem. N.* **101**, 18; *C.-B.* **1910** I, 767).

III. Hydrazin- und Ammoniumsalze der Kohlensäure, Perkohlensäure und Carbaminsäure.

B. *Ammoniumkarbonate.*

a) *Allgemeines.* — Auf S. 753 ist hinter Z. 29 v. o. einzufügen:

Im System CO_2-NH_3 befindet sich an der CO_2-Seite ein kritischer Punkt. An der NH_3-Seite tritt bei etwa 120° eine Entmischung auf. F. E. C. Scheffer (*Z. physik. Chem.* **71**, 214; *C.-B.* **1910** I, 886).

b) *Sekundäres.* $(NH_4)_2CO_3,H_2O$. ε) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 755, Z. 5 v. o. — Einw. auf Kalium: H. Delbrück (*J. prakt. Chem.* **41**, 161; *Ann.* **64**, 296; *Pharm. C.-B.* **1847**, 667; *J. B.* **1847/48**, 473).

Zu S. 755, Z. 12 v. o. — Einw. auf CS_2, s. S. 793 u. 803.

Zu S. 755, Z. 14 v. o. — Bei der Gleichstromelektrolyse bildet sich als Haupt-Prod. neben O an der Anode NH_4NO_3. Weder $CO(NH_2)_2$ noch Nitrit können nachgewiesen werden. Fr. Fichter u. H. Kapeller (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 937; *C.-B.* **1910** I, 236).

η) *Verwendung.* — Zu S. 755, Z. 20 v. o. — Trennung des Mg von den Alkalien durch alkoh. $(NH_4)_2CO_3$: F. A. Gooch u. E. A. Eddy (*Am. J. sci.* (*Sill*). [4] **25**, 444; *Z. anorg. Chem.* **58**, 427; *C.-B.* **1908** II, 541).

d) *Primäres.* NH_4HCO_3. γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 758, Z. 9 v. o. — Leitfähigkeit: R. Lenz (*Mém. Acad. Pétersb.* [5] **26**, Nr. 4; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, 710; *J. B.* **1878**, 142).

C. *Ammoniumcarbamat.* $(NH_4)CO_2(NH_2)$.

b) *Darstellung.* — Zu S. 760, Z. 18 v. u. — Vor 2. ist einzufügen: Apparat zur Darst.: F. E. C. Scheffer (*Z. physik. Chem.* **72**, 462; *C.-B.* **1910** I, 2077).

Zu S. 760, Z. 6 v. u. — Vor 3. ist einzufügen: Ein beim Zusammenbringen von fl. wasserfreien NH_3 und festem CO_2 in einem luftleeren Gefäße erhaltenes Präparat hatte nie die genaue stöchiometrische Zus., sondern enthielt stets einen kleinen Überschuß von absorbiertem NH_3 oder CO_2. K. Buch (*Z. physik. Chem.* **70**, 74; *C.-B.* **1910** I, 1091).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Auf S. 762, Z. 18 v. u. ist einzufügen: Dampfdrucke nach K. BUCH:

NH_3. Mol./l	CO_2. Mol./l	NH_3-Druck in mm Hg bei 25° (Mittel)	CO_2-Druck (Mittel)
3.73	1.91	8.85	11.16
4.61	1.91	23.3	2.88
3.97	2.00	11.33	8.52
3.97	2.065	9.42	12.41

Zu S. 762, Z. 17 v. u. — Gehalt und Leitfähigkeit (k) der Lsgg. nach K. BUCH:

Gesamtgehalte		Freies		Als Salz gebunden		Carbamat	Dikarbonat	k
CO_2	NH_3	CO_2	NH_3	CO_2	NH_3			
1.91	3.73	5.31×10^{-4}	0.658	1.91	3.07	1.16	0.75	0.0906
1.91	4.61	1.37 „	1.73	1.91	2.88	0.97	0.94	0.0886
2.0	3.97	4.05 „	0.842	2.0	3.13	1.13	0.87	0.0897
2.06	3.97	5.90 „	0.700	2.06	3.27	1.21	0.85	0.0961

d) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 762, Z. 9 v. u. — Eine bestimmte Sublimationstemp. ist nicht vorhanden. F. E. C. SCHEFFER.

Zu S. 763, Z. 20 v. u. — Die Hydratation wächst mit der Verd.:

Mol.-Verhältnis Carbamat: H_2O	Totalmenge N	Hydratationsgrad
1 : 200	93.80	0.749
1 : 300	52.66	0.796
1 : 400	37.49	0.845
1 : 500	29.89	0.966

K. BUCH.

Konz. von Carbamat, Dikarbonat und freiem NH_3 in Molen auf 1 l nach K. BUCH:

Gesamtkonz.		Carbamat	Karbonat	Gesamt-NH_3 im Salze
CO_2	NH_3			
1.066	2.132	0.424	0.642	1.490
0.533	1.066	0.174	0.369	0.697
0.107	0.214	0.016	0.091	0.123
0.278	0.556	0.070	0.208	0.348
0.185	0.370	0.038	0.147	0.223
0.139	0.278	0.022	0.117	0.161
0.111	0.222	0.011	0.100	0.122

Das freie NH_3 ist gleich der Karbonatmenge. K. BUCH.

Zu S. 764, Z. 13 v. u. — F. E. C. SCHEFFER findet 43.62 %, bzw. 43.62 % NH_3 und ber. 43.64 %.

D. *Ammoniumkarbonat mit Ammoniumcarbamat.*

a) $(NH_4)HCO_3,(NH_4)CO_2(NH_2)$. ε) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 766, Z. 25 v. u. — Liefert unter der Einw. von Mg-Pulver neben amorphem C

immer beträchtliche Mengen von Graphit. H. Russel Ellis (*Chem. N.* **98**, (1908) 309; *C.-B.* **1909** I, 343).

Zu S. 766, Z. 4 v. u. — Einw. auf künstliche Zeolithe: J. D. Riedel (*D. R.-P.* 225098 (1906); *C.-B.* **1910** II, 698).

IV. Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Essigsäure.

B. *Ammoniumacetate.*

a) *Normales.* $CH_3.CO_2NH_4$. — β) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 771, Z. 2 v. o. — Spez. Vol. und Volumänderungen zwischen 0° und 100° von 2 n. bzw. n. Lsgg.: J. Freund (*Z. physik. Chem.* **66**, 585; *C.-B.* **1909** II, 585).

Zu S. 771, Z. 12 v. o. — Hydrolyse nach A. A. Noyes, Y. Kato u. R. B. Sosman (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 159; *Z. physik. Chem.* **73**, 1; *C.-B.* **1910** I, 1672; II, 128):

t°	18	100	156	218	306
100 k	(0.35)	4.8	18.6	52.7	91.5

δ) *Verwendung.* — Zu S. 772, Z. 23 v. u. — Einfluß auf den Eiweißumsatz beim Wiederkäuer: O. Kellner, P. Eisenkolbe, R. Flebbe u. R. Neumann (*Landw. Versuchsstat.* **72**, 437; *C.-B.* **1910** I, 1940).

C. *Hydroxylaminacetat.* $NH_3O,CH_3.CO_2H$.

Zu S. 775, Z. 4 v. o. — Aus Eisessig und Hydroxylamin. — Sublimiert beim Erhitzen auf 80° bis 90° schnell und geht im geschlossenen Rohre bei 90° in Acethydroxamsäure über. — Gef. in verschiedenen Proben 5.31, 7.93, 7.94, 9.7, 9.49, 9.83 % Stickstoff. L. W. Jones u. R. Oesper (*Am. Chem. J.* **42**, (1909) 515; *C.-B.* **1910** I, 611).

V. Hydrazin-, Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Oxalsäure.

A. *Hydrazinoxalate.*

Auf S. 775 ist hinter Z. 17 v. o. einzufügen:

a¹) *Normales.* $(N_2H_4)_2,H_2C_2O_4$. — Kristallisiert beim Erkalten der h. konz. wss. Lsg. von 1 Mol. $H_2C_2O_4$ und 2 Mol. N_2H_4,H_2O. — Farblose, feine Nadeln und Blätter. Zers. sich bei 130° (±2°) unter B. einer klaren Fl., die beim Erkalten erstarrt und dann bei 150° (±2°) schm. — Beim Erhitzen in H oder in der Luftleere entstehen H_2O, NH_3, HCN, N_2H_4, CO_2, CO, N, C und eine in farblosen Nadeln sublimierende N_2H_4 enthaltende Verb. — Sll. in W. (1 g W. von 35° löst 2.009 g); unl. in A. und Äther. — Gef. 41.45 % N_2H_4, 58.60 $H_2C_2O_4$ (ber. 41.59, 58.44). J. W. Turrentine (*J. Am. Chem. Soc.* **32**, 577; *C.-B.* **1910** II, 18).

b) *Saures.* $N_2H_4,H_2C_2O_4$. — Zu S. 775, Z. 24 v. o. — Glänzende, monokline Nadeln. — Zers. sich beim Erhitzen im offenen Rohre bei 230°, ohne zu schm. F. (unter Zers.) 200° im geschlossenen Rohre. Bei der trockenen Dest. unter Luftabschluß entstehen dieselben Prodd. wie aus a¹), mit Ausnahme des N_2H_4, ferner eine sublimierende Verb., das NH_4-Salz einer Säure, die ein in k. W. unl., in h. W. l. Ca-Salz bildet. — Wl. in k. W. (1 g W. löst bei 22.5°: 0.020 g); ll. in h. W.; unl. in A. und Äther. — Gef. 73.63 % $H_2C_2O_4$ (ber. 73.60). J. W. Turrentine.

B. *Ammoniumoxalate.*

a) *Normales.* $(NH_4)_2C_2O_4$. a[1]) *Wasserfreies.* — Zu S. 776, Z. 2 v. o. — Liefert bei ultravioletter Bestrahlung ein zum großen Teile aus CO_2 bestehendes Gas. H. THIELE (*Z. angew. Chem.* **22**, (1909) 2472; *C.-B.* **1910** I, 891).

Zu S. 776, Z. 2 v. o. — Vereinigt sich mit $SbFl_3$ zu $3(NH_4)_2C_2O_4,3SbFl_3$. A. ROSENHEIM u. H. GRÜNBAUM (*Z. anorg. Chem.* **61**, 187; *C.-B.* **1909** I, 824).

VI. Ammonium- und Hydroxylaminsalze der Weinsäuren.

a) *Ammoniumracemate.* α) *Normales.* $(NH_4)_2H_4C_4O_6$. — Zu S. 784, Z. 6 dieses Abschnitts. — Feine längs gestreifte Nadeln. D. 1.601; Mol.-Vol. 114.9. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franc. minér.* **9**, (1886) 106).

A. *Ammoniumsalze der Weinsäuren.*

b) *Ammonium-d-tartrate.* *Rechtsweinsaures Ammonium.* α) *Normales.* $(NH_4)_2H_4C_4O_6$. — Zu S. 786, Z. 2 v. o. — Diese Modifikation konnte nicht erhalten werden. Sie scheint sich nur selten unter besonderen von PASTEUR nicht bestimmten Bedingungen abzusetzen. Die Figuren und die Winkel bei PASTEUR ergeben nicht rhombische, sondern anorthische Symmetrie. WYROUBOFF (a. a. O., 112).

Zu S. 786, Z. 18 v. o. — D. GERNEZ (*Compt. rend.* **148**, 537; *C.-B.* **1909** I, 1219).

KOHLENSTOFF UND SCHWEFEL.

II. Rhodanide.

A. Rhodanide im allgemeinen. a) *Vorkommen.* — Zu S. 795, Z. 18 v. o. — Zufälliges Vorkommen in der Milch: STOECKLIN u. CROCHETELLE (*Compt. rend.* **150**, 1530; *C.-B.* **1910** II, 902).

d) *Eigenschaften.* — Zu S. 799, erste Zeile. — Molekularrefraktion: A. E. DIXON u. J. TAYLOR (*J. Chem. Soc.* **97**, 927; *C.-B.* **1910** II, 639).

Zu S. 799, Z. 20 v. o. — Bei der Elektrolyse von $Zn(SCN)_2$ mit 1 Amp. und Pt-Elektroden tritt sofort ohne Gasentwicklung Abscheidung von Zn ein. Nach einiger Zeit treten an der Kathode feine Gasbläschen (H) auf. Aus der elektrolysierten Lsg. scheidet sich nach einiger Zeit ein durch anodische Einw. gebildeter gelber Stoff aus. Wenn die Anode in eine mit 10%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gefüllte Thonzelle gebracht wird, entsteht mit 0.5 Amp. auf der Kathode ein lockerer, grauer, fast schwammiger Nd. Dann scheiden sich auch baumartige und nadelförmige, feine, glitzernde Kristalle (besonders an den Ecken und Kanten des Pt-Blechs) ab, werden aber später wieder von schwammigen Abscheidungen überwuchert. Die Beschläge enthalten nur geringe Mengen von S (gef. 0.55%, bzw. 0.78%). Bei Anwendung einer Zinkanode entsteht mit 0.3 Amp. ohne Diaphragma ein grauer Beschlag (gef. 0.85% S) mit reichlicher Ausscheidung von Kristallen und schwacher Gasentwicklung an der Kathode. — Bei der Elektrolyse von $Ni(SCN)_2$ (Anode in mit 10%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gefüllter Thonzelle) bildet sich ein schwarzgrauer, metallisch aussehender Beschlag mit 6.4% bzw. 6.2% S. Bei Verwendung einer Nickelanode und einer Platinkathode in gemeinschaftlicher Lsg. findet bei 0.1 Amp. schwache Gasentwicklung an der Kathode statt. Über dem schwarzgrauen Beschlag lagert sich ein grüner Nd. (anscheinend ein basisches Nickelsalz) ab. (Gef. im Beschlag 6.77% S). Auch bei der Elektrolyse mit zwei Pt-Elektroden in gemeinschaftlicher Lsg. entstehen die grünen Abscheidungen auf der der Anode zugekehrten Seite der Kathode, während die Rückseite einen metallisch

schwarzgrauen Überzug zeigt. Vergrößerung der Stromstärke beeinflußt die Abscheidung nicht. Bei diesen Elektrolysen in gemeinschaftlicher Lsg. tritt auch eine Trübung ein, und es scheidet sich nach und nach eine ziemliche Menge einer gelblich weißen, wohl durch anodische Prozesse entstandenen Substanz ab. K. WETSCH (*Über galvanostegische Schwarzbadniederschläge und das kathodische Verhalten von Rhodansalzen, Dissert., München* **1910**).

h) *Nachweis, Bestimmung und Trennung von Rhodanwasserstoff und Rhodaniden.* α) *Nachweis.* — Zu S. 802, Z. 25 v. u. — Hier einfügen: 25. *Im Tabakrauch*: J. TÓTH (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1301; *C.-B.* **1910** I, 755).

β) *Bestimmung.* 4. *Titrimetrisch.* δ) *Mit $KMnO_4$-Lsg.* — Zu S. 802, Z. 11 v. u. — G. MASINO (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1173 u. 1185; *C.-B.* **1910** I, 383).

Zu S. 803, Z. 7 v. o. — Hier einfügen: 17. *Im Tabakrauch*: J. TÓTH.

C. Ammoniumrhodanid. NH_4SCN. d) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 806, Z. 23 v. u. — Schmp. 149.5°. A. WASSILJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **42**, 423; *C.-B.* **1910** II, 56).

Zu S. 806, Z. 16 v. u. — Kryohydrat und kryohydratische Temp.: $NH_4SCN + 5.851H_2O = -25.2°$. A. WASSILJEFF. — Molekularrefraktion: A. E. DIXON u. T. TAYLOR (*J. Chem. Soc.* **97**, 927; *C.-B.* **1910** II, 639).

e) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 808, Z. 28 v. o. — Bei der elektrolytischen Reduktion entstehen Polymerisations- und Kondensationsprodd. des Thioformaldehyds; z. B. Dithiotrioxymethylen. K. WETSCH.

Zu S. 808, Z. 7 v. u. — Gibt, mit der CuO-Perle in die Flamme gebracht, eine starke Grünfärbung. H. MILRATH (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 1249; *C.-B.* **1910** I, 686).

A. Gutbier.